

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

**THE SYSTEMATIC
IDENTIFICATION
OF ORGANIC COMPOUNDS**

**A LABORATORY MANUAL
6th ed**

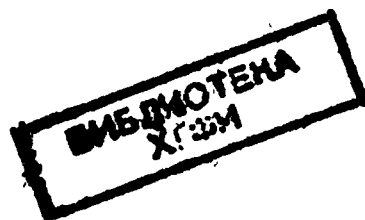
RALPH L. SHRINER
Visiting Professor Chemistry
Southern Methodist University,
Dallas, Texas 75275
Formerly Professor and Head of the
Department of Chemistry
University of Iowa, Iowa City, Iowa

The late **REYNOLD C. FUSON**
Formerly Distinguished Visiting Professor
University of Nevada, Reno, Nevada 89507
Formerly Professor of Organic Chemistry and
Member of the Center for Advanced Study
University of Illinois, Urbana, Illinois

DAVID Y. CURTIN
Professor of Chemistry
University of Illinois
Urbana, Illinois 61701

TERENCE C. MORRILL
Professor of Chemistry
Rochester Institute of Technology
Rochester, N. Y. 14623

JOHN WILEY & Sons
New York Chichester Brisbane Toronto

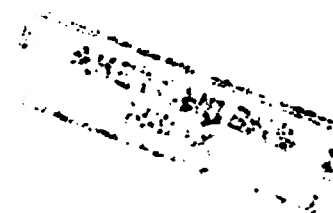


*Р. Шрайнер
Р. Фьюзон
Д. Кёртин
Т. Моррилл*

**Идентификация
органических
соединений**

Перевод с английского
канд. хим. наук С. С. Юфита

под редакцией
проф. Б. А. Руденко



ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Идентификация органических соединений: Пер. с англ./
И29 Р. Шрайнер, Р. Фьюзон, Д. Кёртин, Т. Моррилл. — М.:
Мир, 1983. — 704 с., ил.

Книга американских авторов представляет собой лабораторное руководство по систематической идентификации органических соединений. Отражает все современные достижения в области исследования органических соединений. Как полный и необходимый в повседневной работе справочник будет настольной книгой в любой синтетической лаборатории.

И 1803000000-080
041 (01)-83 86-83, ч.1

ББК 24.23
547

Редакция литературы по химии

Предлагаемая читателю книга Р. Шрайнера, Р. Фьюзона, Д. Кёртина и Т. Моррилла «Идентификация органических соединений» издается на русском языке во второй раз. Первое издание книги, написанной Шрайнером и Фьюзоном, было переведено на русский язык и выпущено Издательством иностранной литературы в 1950 г. под названием «Систематический качественный анализ органических соединений» и долгое время пользовалось признанием химиков-органиков, встречающихся в своей практике с проблемой идентификации неизвестных органических веществ. Однако за тридцать лет со времени выхода в свет этой книги произошли весьма значительные изменения в методическом оснащении органической химии. Помимо классических методов исследования состава смесей и строения индивидуальных веществ, сохраняющих и поныне свое значение, появились такие мощные методы, как масс-спектрометрия органических соединений, методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса на протонах, ядрах углерода-13, фтора, фосфора, бора и других. Обычными даже для рядовой органической лаборатории стали приборы для спектрометрии в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Особое значение для органической химии имело бурное развитие методов анализа и разделения вещества, базирующихся на принципах хроматографии, открытой выдающимся русским ученым М. С. Цветом. Совершенно исключительное значение этого открытия для развития экспериментальной техники во всех направлениях химической науки ныне признается научной общественностью всего мира. Развитые на его основе методы газожидкостной, тонкослойной и жидкостной хроматографии высокого разрешения внесли поистине революционные преобразования в мир химической лаборатории, позволяя в считанные часы решать такие исследовательские задачи, которые раньше требовали многих лет упорного труда.

Эти выдающиеся достижения экспериментальной техники, однако, не умаляют значения химических методов изучения вещества, что требует развития у новых поколений исследователей соответствующего химического мышления, позволяющего ученому творчески сочетать возможности физико-химических методов с особенностями химического поведения изучаемых веществ.

- Copyright 1935, 1940, 1948 by Ralph L. Shriner and Reynold C. Fuson
- Copyright © 1956, 1964, 1980 by John Wiley & Sons, Inc.
All Rights Reserved. Authorized translation from English language edition published by John Wiley & Sons, Inc
- © Перевод на русский язык, «Мир», 1983

Задачу систематического подхода к этой проблеме и решает предлагаемая читателю книга.

В ней поставлена задача систематического подхода к проблеме идентификации неизвестного или нового органического соединения на основе комплексного изучения его физических и химических свойств. Основное назначение книги — служить учебным пособием для студентов высших учебных заведений, полезным при изучении курса органической химии и при переходе к выполнению самостоятельных исследовательских задач. В соответствии с этим и отобраны вопросы, освещаемые в книге. Авторы последовательно описывают процесс выяснения строения нового или неизвестного органического вещества, начиная с простейших операций определения чистоты химического соединения, его физических констант и молекулярной формулы и кончая выявлением природы присутствующих функциональных групп и установлением тонких особенностей пространственного строения молекулы.

На всех этапах процесса установления строения органического соединения предполагается применение наиболее передовых методов исследования, таких, как газовая и жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, ИК- и УФ-спектрометрия, ядерный магнитный резонанс на протонах и ядрах углерода-13.

Однако добрая треть посвящена химическим методам идентификации органических соединений, несущих те или иные функциональные группы. Этот раздел охватывает все наиболее важные классы органических веществ, показывая широкие возможности чисто химических методов изучения молекулярной структуры.

В целях систематизации анализа в книге используется аналитическая классификация органических соединений, основанная на различиях их растворимости в воде, органических растворителях и в водных растворах щелочей и кислот, согласно которой все вещества подразделены на шесть основных групп. Более детальная классификация позволяет разделить все многообразие органических веществ на одиннадцать групп. Хотя такой подход к систематизации анализа, может быть, и не оптимальный, он, тем не менее, создает основу для планомерного, целенаправленного поиска в почти необъятном море органических соединений.

Большое внимание в книге уделено вопросам определения чистоты вещества и разделения смесей нескольких соединений. Для советских химиков будет интересным и полезным описание простого и весьма эффективного метода хроматографического разделения веществ в сухих колонках. Этот метод, достаточно широко применяемый во многих зарубежных лабораториях, относительно мало известен в СССР.

Большинство методов и приемов, применяемых для идентификации органических соединений, проверены авторами книги в многолетней практике преподавания в высшей школе и описаны с достаточной полнотой. Во многих случаях авторы не ограничи-

ваются описанием практических приемов работы и приводят ряд теоретических сведений, изложенных на достаточно высоком уровне.

С точки зрения преподавателя органической химии в высшей школе очень полезны также приведенные в книге примерные учебные планы, формы отчетов о лабораторных работах, задачи и упражнения, списки литературных источников и многочисленные таблицы свойств органических соединений. Последние могут также оказать существенную помощь и в работе квалифицированных химиков-органиков в исследовательских лабораториях.

Будучи руководством практического характера, данная книга содержит подробные сведения о технике безопасности при работе в химической лаборатории. Даются сведения о мерах первой помощи при ожогах, травмах, отравлениях. Имеются достаточно подробные списки ядовитых веществ, а также противоядий и способы их применения. Большое внимание к вопросам лабораторной техники безопасности несомненно является достоинством обсуждаемой книги.

Все перечисленные особенности книги позволяют надеяться, что настоящее пособие будет интересным и полезным достаточно широкому кругу читателей-химиков, студентов и аспирантов в высших учебных заведениях, в научно-исследовательских учреждениях и в аналитических лабораториях промышленных предприятий.

Б. Руденко

Рейнольд К. Фьюзон

(1 июня 1895 — 4 августа 1979)

Мы посвящаем настоящее издание нашему соавтору Рейнольду К. Фьюзону, скончавшемуся летом 1979 года. Боб Фьюзон, как называли его многочисленные друзья, был выдающимся химиком-органиком, известным своими оригинальными исследованиями. Кроме того, он написал несколько книг. В течение всей многолетней научной деятельности он оказал неоценимую помощь многим студентам и аспирантам.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

В течение 43 лет, истекших с момента публикации первого издания этого учебного пособия, появились многочисленные новые методы разделения, очистки, идентификации и полной характеристики органических соединений. Однако наша первоначальная цель — облегчить изучение основ органической химии — осталась неизменной. Кроме того, мы полагаем, что органическую химию ныне следует преподавать с использованием упомянутых новых методов. В определенной степени те же методы будут использовать и химики, уже работающие в науке и на производстве, при повышении своей квалификации. Наконец, мы считаем себя обязанными ознакомить широкие круги химиков с многочисленными опубликованными работами, которые могут быть использованы либо в качестве дополнений к настоящей книге, либо как самостоятельные источники информации.

Главной темой настоящей книги остается развитие методов, позволяющих охарактеризовать и идентифицировать «неизвестное» органическое соединение. Поэтому читатели получают систематические указания по идентификации веществ методами, уже описанными в литературе по органической химии. Часто те же процедуры могут быть использованы для работы с такими веществами, которые ранее не были получены или описаны.

Данная книга написана таким образом, что по качественному анализу органических соединений, она может быть как учебным пособием, так и промежуточным звеном для перехода к научно-исследовательской работе. Это означает, что читателями этой книги среди прочих будут студенты старших курсов и аспиранты, а поэтому в ней должны быть рассмотрены наиболее сложные методы, которые могут применяться для идентификации неизвестных веществ. С этой целью в книге сохранено рациональное зерно опыта преподавания материалов, связанных с проблемой идентификации неизвестных соединений, которое дополнено более подробным

обсуждением различных методов, имеющихся в распоряжении химика-органика. Эти методы следует обсуждать независимо от того, что в лабораторных занятиях по первоначальному курсу органической химии они могут еще и не использоваться. Представляется важным, чтобы студенты были осведомлены о том, каким образом осуществляется идентификация неизвестных соединений в научно-исследовательских лабораториях и в промышленности. Эти сведения могут быть приобретены без ущерба для тех знаний, которые студенты получают при изучении основ органической химии. Например, может оказаться необходимым объяснить студентам, что, хотя масс-спектрометрия и представляет собой исключительно мощный аналитический метод, она не может быть использована для повседневных анализов во всех студенческих лабораториях. Поскольку вопросы качественного анализа начинают освещаться уже на начальных этапах изучения органической химии, то мы полагаем, что настоящая книга сможет быть весьма полезной также и для студентов младших курсов.

Общие направления изложения аналитических методов в гл. 3—6 кратко охарактеризованы в гл. 2. Особенно полезны приведенные в разд. 2.6 формы представления результатов. После того как студент приобретет некоторую информацию о неизвестном веществе (например, о его растворимости, содержании в нем тех или иных элементов, данные его ИК- или ЯМР-спектров, описанные в гл. 3—5), он сможет определить строение этого соединения путем детального анализа ИК- и ЯМР-спектров с выполнением подтверждающих химических реакций (гл. 6).

Классификационные химические реакции («мокрые» реакции), детальный анализ ИК- и ЯМР-спектров и получение производных объединены в одной большой по объему гл. 6. Изложение материала в этой главе проведено на основе функциональных групп. При этом последовательно описываются ИК- и ЯМР-спектры, химические («мокрые») реакции и техника получения производных для каждого большого класса органических соединений (спиртов, кетонов и т. д.).

Таким образом, суммируя изложенное выше, можно утверждать, что при выполнении операций, описанных в гл. 3—5, студент сможет с большой вероятностью определить ряд возможных структур «неизвестного» соединения. Дальнейшие аналитические процедуры и обсуждение полученных данных, описанные в гл. 6, должны дать возможность студенту определить, какая из предполагаемых структур является истинной, и доказать это утверждение так, чтобы не оставалось и тени сомнения.

В гл. 7 описаны некоторые операции, оказывающиеся полезными при разделении органических соединений. Рассмотренные в предыдущих изданиях стандартные приемы экстракции растворителями с применением, например, кислот и щелочей дополнены описанием различных видов хроматографической техники

(жидкостной, тонкослойной, газовой и т. д.). Можно рекомендовать студентам ознакомиться с соответствующими разделами этой главы в любой момент, когда преподаватель сочтет это целесообразным. В гл. 8 описаны некоторые специальные виды аналитической техники (например, ЯМР на ядрах ^{13}C , дисперсия оптического вращения и т. п.). Эти приемы могут быть применены при изучении некоторых особых неизвестных веществ. Возможно также использование этого материала особо подготовленными студентами, желающими попробовать свои силы в более сложных заданиях.

В гл. 9 включены все связанные с выбором «путей» анализа задачи и примеры, использованные в предыдущем издании. В некоторых случаях добавлены еще спектральные данные. В гл. 10 обсуждаются литературные источники, которые могут быть полезными при изучении органической химии как для установления структуры неизвестных веществ, так и для решения более общих исследовательских задач.

В настоящем издании сохранены таблицы температур плавления и кипения, а также указатели, получившие признание читателей в предыдущих изданиях. Эти таблицы существенно расширены. Кроме того, приведены таблицы других данных, которые могут быть полезны в практической работе органических лабораторий (таблицы растворителей для хроматографирования и т. п.).

В книге сохранено описание большинства процедур предварительной характеристики вещества, опубликованных в предыдущих изданиях (определение температур плавления и кипения, выяснение характера растворимости и т. п.). Однако при обсуждении этих операций описаны также соответствующие наиболее современные приемы (например, проверка чистоты веществ с помощью тонкослойной хроматографии и др.). Раздел о качественном элементарном анализе (путем сплавления с натрием) дополнен описанием использования масс-спектрометрии и других новейших методов одновременно для качественного и количественного анализа. Мы рекомендуем определять молекулярную массу веществ с помощью осмометрии в паровой фазе вместо приведенного в предыдущих изданиях метода Раста, основанного на измерении понижения температуры замедления. Этот метод слишком часто приводит к неудачным результатам. В соответствии с многочисленными пожеланиями читателей в настоящем издании группы растворимости вновь обозначены буквами латинского алфавита (S_1 , S_2 , A_1 и т. д.), как и в четвертом издании. Кроме того, характеристики растворимости дополнены указаниями об отношении к органическим растворителям. Это приводит к результатам, полезным для спектрального анализа, хроматографического анализа и для перекристаллизации.

ИК-Спектрометрия и метод ЯМР включены в общую схему идентификации веществ. В гл. 5 изложена техника получения ИК- и ЯМР-спектров, а в гл. 6 рассказано, каким образом соотносить эти спектры со строением вещества и с результатами проведенных с ним химических реакций. Особое внимание уделено изучению ИК- и ЯМР-спектров и корреляции полученной при этом информации со строением веществ. Теория методов ИК- и ЯМР-спектроскопии излагается в учебниках по органической химии и инструментальному анализу, к которым и отсылаются интересующиеся этими вопросами читатели.

Для всех химиков являются исключительно важными вопросы техники безопасности в лаборатории. В гл. 1, представляющей собой очень краткое введение к настоящей книге, подробно обсуждены способы оказания первой помощи при несчастных случаях. Описаны также токсические свойства употребляемых в лабораторной практике реагентов и приведены ссылки на более детальные руководства по технике безопасности. Во многих местах книги подчеркнута наличие ядовитых или опасных в других отношениях обсуждаемых веществ, в том числе раздражающих, канцерогенных и взрывчатых.

В последние годы развернулась широкая дискуссия по вопросу о токсических свойствах бензола. Фактически во многих лабораториях, где может быть использована настоящая книга, употребление бензола запрещено. Было предложено применять в качестве заменителя бензола толуол. Необходимо подчеркнуть, что вследствие несколько различной растворяющей способности этих растворителей многие процедуры, легко выполнимые с бензолом, при использовании толуола проходят гораздо труднее (например, медленнее) или не могут быть осуществлены вообще. Кроме того, при этом следует учитывать токсичность и самого толуола. В целом следует проявлять осторожность при использовании обоих названных выше ароматических углеводородов, во всех случаях работая под вытяжными шкафами и тщательно избегая попадания этих растворителей на кожу.

В связи со сложностями, связанными с техникой безопасности и применением опасных для здоровья веществ, в настоящую книгу включены сведения о максимально допустимом времени воздействия, утвержденные OSHA. Авторы настоящей книги полагают, что каждое научное учреждение должно располагать сведениями о ныне существующих ограничениях, чтобы иметь возможность учесть их в своей работе.

Основная работа по подготовке настоящего издания была выполнена Теренсом С. Морриллом. Главной заслугой Ральфа Л. Шрайнера было представление хорошо проверенных и улучшенных методик химических реакций. Кроме того, вследствие его многолетнего преподавательского опыта и тесных связей с органической химией и качественным анализом его советы оказали

неоценимую помощь для определения общего направления настоящего издания. Весьма значительная часть рукописи этой книги была подготовлена в период пребывания Теренса С. Моррилла в качестве приглашенного профессора в Rochesterском университете. В этой связи надо отметить теплое гостеприимство химиков Rochesterского университета и ряд внесенных ими конструктивных советов и предложений.

В подготовку настоящего издания внесли свой вклад многие промышленные фирмы. Авторы хотели бы выразить особую благодарность следующим из них: Ace Glass Co., Perkin-Elmer Corp., Varian Associates, Sadtler Laboratories и Waters Associates.

Авторы выражают свою признательность перечисленным ниже химикам, пожертвовавшим свое время и поделившимися своими идеями для этого издания: С. Ф. Х. Аллену, Уильяму Биглеру, Роберту Э. Джилмену и Томасу П. Уоллесу из Rochesterского технологического института, Льюису Фрейдриху и Джеку Кэмпмайеру из Rochesterского университета, Уильяму Клоссону (SUNY-Albany), Р. Э. Смиты (Мичиганский университет) и Дэвиду Страку (Waters Associates). В подготовке и перепечатке рукописи и иллюстраций оказали большую помощь Джойс Беннетт, Бэки Дэвис, Сью Хабрегсон, Черил Кэйн, Гэйлин Моррилл и Шарон Вальер. Т. С. Моррилл хотел бы выразить особую признательность своей жене Гэйлин Моррилл и редактору Гэри Карлсону за их терпение, проявленное при подготовке рукописи настоящей книги.

В заключение авторы выражают надежду, что предлагаемая книга будет не только учебником в области качественного анализа органических соединений, но и полезной настольной справочной книгой. Авторы заранее выражают признательность за все замечания и предложения. Подготовка этого издания была существенно облегчена в результате непрерывного и достаточно широкого обзора всех имеющихся данных. Внесение любых изменений в следующее издание этой книги будет возможным лишь в том случае, если авторы и впредь будут осведомлены о мнениях и суждениях ее читателей.

*Р. Шрайнер
Т. Моррилл*

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В последние двадцать пять лет возросла популярность курсов лабораторных работ, направленных на обучение методам идентификации органических соединений. Это направление было заложено Малликемом, классический труд которого «Идентификация чистых органических соединений» был издан в 1904 г. После этого было опубликовано несколько книг по этому вопросу, что привело к широкому распространению систематической идентификации органических соединений в программах высших учебных заведений.

В настоящее время общепризнана важность такого курса в программе подготовки квалифицированных химиков. Однако умение идентифицировать то или иное вещество, само по себе весьма ценное для химика-органика, не является основной причиной большой популярности курсов лабораторных работ по этой теме. Существенное отличие этого направления от других циклов лабораторных работ, обычно входящих в программу обучения химии, заключается в том, что до настоящего времени отсутствует какая-либо схема, позволяющая свести работу студента к простому выполнению определенных инструкций. На каждой стадии процесса идентификации веществ известными ныне методами студент должен иметь свое собственное суждение. Достоинством таких циклов лабораторных работ является то, что они позволяют студенту проявить и развить способность к тщательным наблюдениям, сделать правильные выводы из этих наблюдений и проявить свою индивидуальность при планировании работы. С этой точки зрения очевидно, что такой способ обучения представляет наилучшие возможности студентам, готовящимся к научно-исследовательской работе. В ходе таких занятий студенты не только получают представление о необходимости проведения научных исследований, но и знакомятся с методами, применяемыми в таких работах.

Естественным и важным дополнительным результатом такого интереса к методам идентификации веществ служит большое число исследований, выполненных в данной области в последнее время и направленных, в частности, на получение производных, которые удобны для того, чтобы охарактеризовать и идентифицировать изучаемые вещества. В результате столь интенсивной работы основной материал таких курсов постоянно нуждается в обновлении.

Реагенты (в алфавитном порядке), используемые в методиках химической классификации веществ и при получении производных

Опыты

Реагент	Номер опыта	Определяемые соединения
Азоксисбензол	22	Ароматические соединения
Азотистая кислота	19	Амины, анилины
	29a	Меркаптаны, тиофенолы
Бенедикта раствор	13	Альдегиды, кетоны
	29b	Меркаптаны, тиофенолы
Бром в четыреххлористом углероде	14	Алкены, алкины
Бромная вода	30	Фенолы, енолы
Динитрофенилгидразин	6	Альдегиды, кетоны
Гидроксиламина гидрохлорид	7	То же
Железа(II) гидроксид	27	Нитросоединения
Железа(III) хлорид в пиридине	29b	Фенолы, енолы
Иодистоводородная кислота (проба Цейзеля)	26	Простые эфиры
Иодная кислота	5	Вицинальные диолы, полиолы
Иодоформная проба (I_2 в KI)	10	Метилкетоны
Калия перманганат	15	Алкены, алкины, вицинальные диолы
Лукаса проба (Zn/HCl)	4	Спирты
Натрий металлический	1	Спирты и другие соединения с активным водородом
Натрия бисульфит	9	Альдегиды, кетоны
Натрия гидроксид	25	Соли аммония и аминов
	29	Полнитросоединения
Натрия иодид в ацетоне	17	Галогены
Нингидрин	20	Аминокислоты
Серебра нитрат (в этаноле)	16	Подвижные галогены
Серная кислота дымящая	21	Ароматические соединения
Толленса проба	11	Альдегиды
Фенилгидразин (и <i>п</i> -нитрофенилгидразин)	8	Альдегиды и кетоны
	24	Углеводы
Фуксин	12	Альдегиды
Хлорангидриды кислот	18	Спирты, амины, енолы
Хлороформ — $AlCl_3$	23	Ароматические соединения
Хрома триоксид	3	Первичные и вторичные спирты
Церий(IV), окисление	2	Спирты
Цинк/аммонийхлорид	28	Нитросоединения

Методики получения производных

Соединение (в алфавитном порядке)	Производное	Номер методики
Альдегиды	Продукты окисления	6
	Продукты окисления перманганатом	6a
	Продукты окисления пероксидом водорода	6b
	Продукты реакции с димедоном	10

Продолжение

Соединение (в алфавитном порядке)	Производное	Номер методики
Альдегиды, кетоны	Семикарбазоны	7
	<i>п</i> -Нитрофенилгидразоны	8
	2,4-Динитрофенилгидразоны	9
	Оксимы	11
	Продукты восстановления диарилкетонов боргидридом натрия	11a
Амиды	9-Ациламидоксантены	38
	Гидролиз	38
Аминокислоты	<i>п</i> -Толуолсульфонаты	24
	N-2,4-Динитрофенильные производные	25
Амины	Продукты реакции Хинсберга	16
Амины (первичные, вторичные)	Амиды (включая получаемые по методу Шоттена — Баумана)	17
	Амиды, получаемые действием хлорангидридов	35
	Сульфонамиды	18
	Фенилтиоуретаны	19
Амины ($ArNR_2$)	Нитрозосоединения	21
Амины (третичные)	Четвертичные аммониевые соли	20
	Пикраты	22
	Хлорплатинаты	23
Анилины	см. Производные аминов	
	Анилиды	36
Анилины (нитропроизводные)	Продукты гидролиза	37
Ароматические соединения (ArR)	Продукты окисления боковой цепи	27
Ароматические соединения	Продукты нитрования	26
	Арилбензойные кислоты	28
	Продукты ацилирования по Фриделю — Крафтсу	29
	Хлорсульфонаты	30
	Сульфонамиды (после методики 30)	31
	Пикраты	22
Галогенпроизводные	Продукты реакции Гриньяра, ртуторганические соединения	12
	Арилуретаны (после методики 12)	13
	Нитрилы	14a
	α -Нафтиловые эфиры	14
	Пикраты S-алкилтиуроиевых производных	15
Карбоновые кислоты *	Амиды	35
	Анилиды, <i>п</i> -толуидиды и <i>п</i> -броманилиды	36
	Фенацетимовые и замещенные фенацетимовые эфиры	33
	Фенилгидразиды и соли фенилгидразония	34
	Арилтиуроиевые соли	39
Карбоновые кислоты (и их соли)	см. Альдегиды, кетоны	
Кетоны	Продукты гидролиза	37
Нитрилы	Продукты кислотного гидролиза	51
	Продукты осторожной гидратации до амидов	51a

Продолжение

Соединение (в алфавитном порядке)	Производное	Номер методики
Нитросоединения	Продукты восстановления нитрием в спирте	52
	Продукты окисления до альдегидов	52а
	Гидрохлориды имидоилтиоуксусной кислоты	53
	Продукты восстановления до аминов действием олова в соляной кислоте	50
Нитросоединения (многоатомные)	Продукты конденсации с бензальдегидом под влиянием щелочей	50б
	Продукты селективного восстановления до нитроаминов	50а
Олефины (алкены)	Продукты окислительного гидроборирования	11б
Простые эфиры (фенольные)	Пикраты	49
Сложные эфиры ^а	Омыление и кислотный гидролиз	40
	N-Бензиламины	42
	Гидразиды кислот	43
	3,5-Диинитробензоаты	44, 45
Сложные эфиры (ароматические)	Продукты бромирования	46
	Хлорсульфонаты	47
	Сульфонамиды (после методики 47)	48
	Арилуретаны	1
Спирты	3,5-Диинитробензоаты	2
	Бензоаты, п-нитробензоаты	3
	3-Нитрофталаты	4
	Ацетаты	5
Спирты (многоатомные)	Продукты гидролиза	57
	N-Ксантилсульфонамиды	58
	Сульфонамиды	48
	Сульфонаты бензилтиуроиния	53а
Сульфоамины	Сульфохлориды и сульфонамиды	54
	п-Толуидинсульфонаты	55
	Хлорарилсульфонамиды и сульфонамиды	56
	Арилоксуксусные кислоты	59
Сульфоамины	Продукты бромирования	60
	Фенилуретаны	61
	Пикраты	49

^а Карбоновые и сульфоамины можно идентифицировать по эквивалентам вестерализации (методика 32).

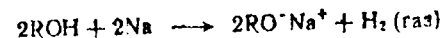
^б Сложные эфиры можно идентифицировать по числу омыления (методика 41).

6.1. СПИРТЫ

Химический и спектральный анализ спиртов основан на наличии в их молекулах сильно полярных гидроксильных групп. Характерными свойствами гидроксильной группы являются способность к образованию водородной связи и к химическому замещению ее водородом.

Опыт 1. Определение активного водорода при действии металлического натрия

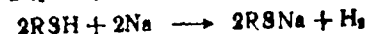
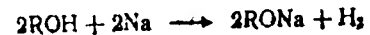
Металлический натрий, особенно его свежестрезанные кусочки, легко реагирует с гидроксильной группой с выделением водорода



Известно, что реакционная способность спиртов по отношению к натрию уменьшается при увеличении молекулярной массы алкильного радикала. Многочисленные ограничения этой методики требуют соблюдать осторожность при интерпретации полученных результатов.

Техника выполнения опыта. К 1 мл бутанола-1 (н-бутилового спирта) добавляют тонко нарезанные кусочки металлического натрия до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Раствор охлаждают и наблюдают происходящие изменения. Добавляют равный объем эфира. Что представляет собой осадок? Пропускают эту пробу к ацетону, ди-н-бутиловому эфиру и толуолу. Эту реакцию можно проводить с твердыми или очень вязкими веществами, если их растворить в таких инертных растворителях, как безводный лигрон или бензол.

Обсуждение. Наибольшее значение эта реакция имеет при исследовании нейтральных соединений, содержащих группы с подвижным атомом водорода. Газообразный водород выделяется при действии натрия на функциональные группы, которые содержат атомы водорода, связанные с кислородом, азотом или серой.



Такую пробу чаще всего используют при исследовании спиртов не очень большой молекулярной массы, содержащих от трех до восьми атомов углерода. Спирты более низкой молекулярной массы трудно получить в безводном состоянии. В присутствии следов влаги такая проба всегда оказывается положительной. Спирты с высокой молекулярной массой реагируют с натрием очень медленно. При этом выделение газа происходит столь вяло, что применение этой пробы становится нецелесообразным. Если резать металлический натрий на воздухе, он адсорбирует влагу воздуха. Адсорбированная вода реагирует с натрием с выделением водорода даже в том случае, если натрий помещают в совершенно сухой растворитель, например в бензол.

Атом водорода, связанный с атомом углерода, замещается на металл только в том случае, если рядом с ним находится функциональная группа, способная его активировать. С натрием

будут реагировать соединения с активной метиновой группой, такие, как ацетилен или монозамещенные ацетилены:



Часто выделение газообразного водорода не наблюдается, так как скорость его взаимодействия с ненасыщенными функциональными группами оказывается выше скорости его образования.

Атом водорода метиленовой группы может замещаться на натрий лишь в том случае, если рядом расположена какая-либо активирующая группа. Особенно легко такое замещение происходит, если метиленовая группа расположена между двумя активирующими заместителями. В этом случае также бывает трудно наблюдать выделение водорода из-за последующей реакции с ненасыщенными связями в исходном соединении.



В некоторых соединениях, особенно в метилкетонах, например ацетоне и ацетофеноне, также имеются реакционноспособные метильные группы. Эти кетоны реагируют с натрием, давая соответствующие натриевые производные кетонов и смесь продуктов, образующихся при их восстановлении и конденсации. Так, например, ацетон дает ацетонид натрия, изопропоксид натрия, пиноколят натрия, окись мезитила и форон.

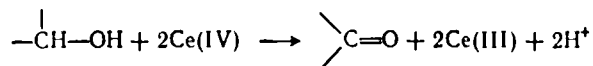
Из сказанного выше становится очевидным, что металлический натрий является полезным реагентом для установления типа соединений, содержащих реакционноспособный водород, но недостаточно активных, чтобы продуцировать водородные ионы в ионизирующих растворителях. Очевидно, что нет никакой необходимости пытаться воздействовать натрием на соединения, о которых уже известно, что они являются кислотами.

Наличие «активного» водорода гидроксильной группы во многих случаях можно выявить с помощью другого метода, включающего применение галогенагидридов кислот. Такой метод описан ниже (опыт 18).

Контрольные вопросы. 1. Что будет происходить при действии натрия на фенол, бензойную кислоту, оксимы, пирометан и бензолсульфонамид? Почему применение этой пробы к этим веществам будет ошибкой? Какое влияние оказывает присутствие влаги на результаты этой пробы?

2. Что является принципиальным недостатком металлического натрия как реагента для классификации веществ?

Опыт 2. Окисление аммонийгексанитратоцератом



Реактив. К 400 мл дистиллированной воды добавляют 13 мл концентрированной азотной кислоты. В разбавленной кислоте растворяют 109,6 г желтой

соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. После того как растворение будет закончено, объем смеси доводят до 500 мл. Реакцию проводят при комнатной температуре (20—25°C). Горячий раствор (50—100°C) Ce(IV) окисляет многие типы органических соединений. Приготовленный, как указано выше, раствор остается пригодным для использования около месяца.

Техника выполнения опыта. а) Для водорастворимых соединений. К 1 мл аммонийгексанитратоцератного реактива прибавляют 4—5 капель неизвестной жидкости или 0,1—0,2 г твердого вещества. Смесь тщательно перемешивают и наблюдают изменение окраски (желтый цвет реактива изменяется на красный). Если раствор стал красным, то за ним тщательно наблюдают и отмечают время, за которое смесь из красной становится бесцветной. Если в течение 15 мин изменения цвета не наблюдается, то пробирку с пробой закрывают и оставляют на несколько часов или на ночь. При проведении этой пробы следует также отмечать, выделяются или нет пузырьки углекислого газа.

Контрольные опыты. Проведите описанную пробу с метанолом, пропанолом-2, глицерином, глюкозой и молочной кислотой (85%-ной).

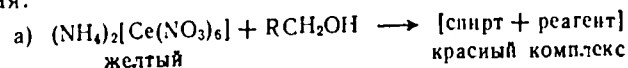
б) Для веществ, нерастворимых в воде. Добавьте 4 мл чистого диоксана* к 2 мл реактива. Если смесь краснеет или становится бесцветной, то диоксан необходимо подвергнуть дополнительной очистке. Если же смесь остается желтой или приобретает лишь бледно-оранжевый оттенок, то ее можно использовать для исследования нерастворимых в воде соединений. Разделяют 6 мл раствора пополам, причем 3 мл оставляют для контроля, а к другим 3 мл диоксанового раствора добавляют 4—5 капель неизвестного жидкого соединения или 0,1—0,2 г твердого. Тщательно перемешивают и проводят те же наблюдения, что и в методике (а), описанной выше.

Контрольные опыты. Проведите эту пробу с гептанолом-1, бензильным спиртом, *d, l*-милдальной кислотой.

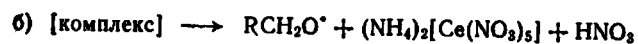
Обсуждение. Этот реактив представляет собой окрашенный в желтый цвет раствор аммонийгексанитратоцерата в разбавленной азотной кислоте и образует красные комплексы с соединениями, содержащими спиртовую гидроксильную группу. Положительную реакцию с этим реактивом дают первичные, вторичные и третичные спирты, содержащие до 10 атомов углерода. Кроме того, красное окрашивание характерно для всех типов гликолей, полиолов, углеводов, оксикислот, оксальдегидов и оксикетонов.

Показано, что окрашенный в красный цвет комплекс является промежуточным соединением при окислении спиртов раствором Ce(IV) . Следовательно, второй фазой этой реакции будет исчезновение красного окрашивания в результате окисления координированного спирта и превращения окрашенного комплекса Ce(IV) в бесцветный аннион Ce(III) .

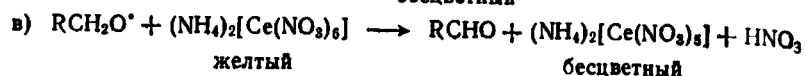
Последовательность реакций для первичного спирта следующая:



* Диоксан должен быть проверен реакцией с раствором церия(IV) для того, чтобы быть уверенным, что он не дает положительной пробы. Диоксан, который продается под маркой «для гистологических исследований», обычно бывает достаточно чистым и его можно использовать для проведения этой реакции. Чистый диоксан не образует красного комплекса. Продажный диоксан иногда содержит в качестве стабилизаторов гликоли или антиоксиданты и требует очистки.



бесцветный



желтый

бесцветный

Скорость окисления на стадиях «б» и «в» зависит от структуры гидроксильного соединения. В табл. 6.1 приведены значения времени превращения красного комплекса Ce(IV) в бесцветный комплекс Ce(III) при 20° С, определенные при выполнении пробы ука-

Таблица 6.1

Приблизительное время восстановления красного комплекса Ce(IV) в бесцветный нитрато-анион Ce(III) при окислении спиртов в альдегиды и кетоны

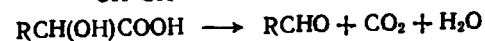
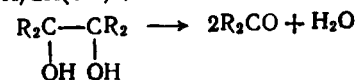
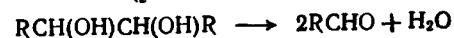
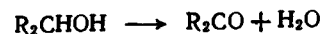
Соединение	Время реакции а, ч	Соединение	Время реакции а
Первичные спирты		Пропиленгликоль	15 мин
Алливый	6 мин	Диэтиленгликоль	3 ч
Метилцеллозольв	1,2	Этиленгликоль	5 ч
Пропанол-1	3,6	Бутандиол-1,4	1 ч
Бензиловый	4,0	Бутиндиол-1,4	36 мин
Бутанол-1	4,1	Бутендиол-1,4 (в основном цис)	8 мин
2-Метилпропанол-1	4,1		
Гептанол-1	5,0	Углеводы	
Этанол	5,5	Глюкоза	1 мин
2-Метилбутанол-1	7,0	Фруктоза	30 с
Метанол	7,0	Галактоза	1 мин
Деканол-1	12,0	Лактоза	5 мин
Вторичные спирты		Мальтоза	8 мин
Циклогексанол	3,7	Сахароза	12 мин
Пропанол-2	6,0	Целлюлоза	Нерастворима
Бутанол-2	9,0		
Пентанол-2	17,0	Крахмал	Не дает
Октанол-2	16,0		красного
Дифенилкарбинол	12,0		окрашивания
Третичные спирты		Оксикислоты*	
трет-Бутанол	> 48	Молочная кислота	15 с
трет-Амилловый спирт	> 48	Яблочная кислота	30 с
3-Метилбутин-1-ол-3	36	Винная кислота	1 мин
Диолы, триолы, полиолы		Миндальная кислота	1 мин
Пинаколя	5 с	Лимонная кислота	1 мин
Манинит	38 с	Оксикетоны	
Бутандиол-2,3	1 мин	3-Оксибутанон-2	15 с
Глицерин	10 мин	3-Метилбутанон-2-ол-3	10 с

* Время реакции окисления может изменяться в зависимости от размеров капель реагента и срока его приготовления.

б Реакция с оксикислотами сопровождается выделением CO₂.

занным выше образом. Время окисления может несколько изменяться в зависимости от используемого объема реактива и срока его приготовления.

В случае других гидроксилсодержащих соединений могут протекать следующие реакции:



Наиболее глубокое красное окрашивание из монооксисоединений дает метанол. По мере увеличения молекулярной массы спирта цвет смеси становится все менее интенсивным, приобретая коричнево-красный оттенок.

Красное окрашивание при этой пробе дает также 40%-ный водный раствор формальдегида (формалин), что обусловлено наличием в формалине метанола. В случае ацетальдегида красное окрашивание часто появляется вследствие присутствия альдоля $\text{CH}_3\text{CH(ON)CH}_2\text{CHO}$. Кроме того, такие альдегиды гидратируются в водных растворах с образованием геминальных диолов, например RCH(ON)_2 , также способных к окислению.

Проба с цериевым реактивом отрицательна, т. е. не образуется красный комплекс и сохраняется желтый цвет реактива, в случае всех чистых альдегидов, кетонов, предельных и непредельных кислот, сложных и простых эфиров, двух- и трехосновных кислот. Двухосновные кислоты — щавелевая и малоновая — не дают красного окрашивания (отрицательная проба), но восстанавливают желтый Ce(IV) в бесцветный Ce(III).

Фенолы с этим реактивом не дают характерного красного окрашивания, однако в диоксановом растворе окисляются, в результате чего образуются продукты коричневого или черного цвета.

Высокоосновные алифатические амины вызывают выпадение белого осадка гидроксида церия. Если амины растворить в разбавленной азотной кислоте (при этом образуются нитраты аминов) и этот раствор испытать цериевым реагентом, то красное окрашивание появляется только в том случае, если в молекуле амина присутствует гидроксильная группа. При наличии таких групп раствор соединения в разбавленной азотной кислоте окрашивается в красный цвет при действии цериевого реактива. Например, положительную пробу дают растворы в разбавленной азотной кислоте следующих аминокислот: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$.

Для спиртов, содержащих галогены, проба также положительна. Например, красный комплекс образуют следующие спирты:

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$.

Очень плохо растворимые спирты высокой молекулярной массы, такие, как гексадеканол-1, трифенилкарбинол или бензипинакол, не реагируют с цериевым реактивом и не дают красного окрашивания даже в диоксановом растворе.

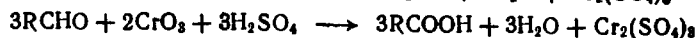
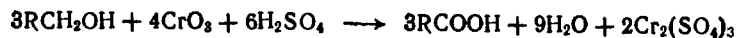
Спирты с длинной цепью углеродных атомов от C_{12} до C_{18} могут давать положительную пробу, если проводить реакцию с аммонийгексанитратоцератом в ацетонитрильном растворе при его температуре кипения (82°C). Специально для таких длинноцепочечных спиртов разработана описанная ниже методика.

Применяемый в данной методике реагент представляет собой раствор 21,5 г аммонийгексанитратоцерата в 100 мл ацетонитрила. Помещают 2 мл этого раствора в пробирку и прибавляют около 0,1 г неизвестного соединения. Смесь перемешивают стеклянной палочкой и нагревают почти до кипения. При наличии гидроксильных групп в течение от 1 до 6 мин желтый цвет смеси должен измениться на красный. Красное или оранжевое окрашивание дает даже холестерин $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$. После окисления спиртовой группы красный цвет исчезает.

Все спирты более низкой молекулярной массы и гликоли также дают красное окрашивание с ацетонитрильным раствором при комнатной температуре, однако, судя по изменению окраски, скорость их окисления сильно отличается от скоростей, указанных выше.

Опыт 3. Окисление хромовым ангидридом (триоксидом хрома, окисление по Джонсу)

Этот метод позволяет установить присутствие гидроксильной группы, которая находится у атома углерода, соединенного по крайней мере с одним атомом водорода и поэтому способного к дальнейшему окислению:



Техника выполнения опыта. К 1 мл ацетона в маленькой пробирке добавляют 1 каплю жидкости или около 10 мг твердого вещества, затем прибавляют 1 каплю реактива — раствора триоксида хрома (хромового ангидрида) в серной кислоте — и отмечают изменения, которые происходят в течение 2 с. Контрольную пробу проводят с ацетоном и сравнивают результаты. Положительная проба с первичными или вторичными спиртами состоит в помутнении раствора и появлении зеленого или голубого окрашивания. Третичные спирты не дают видимой реакции в течение 2 с, раствор остается оранжевым. *Никакие изменения окраски и общего вида раствора спустя 2 с не следует принимать во внимание.*

Реактив. Суспензию 25 г хромового ангидрида в 25 мл концентрированной серной кислоты медленно прибавляют при перемешивании к 75 мл воды. Перед употреблением раствор, окрашенный в оранжево-красный цвет, охлаждают до комнатной температуры.

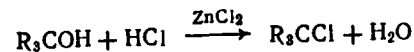
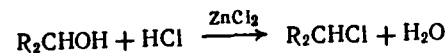
Для проведения пробы можно использовать продажный ацетон высших степеней очистки. Некоторые образцы ацетона при этой реакции иногда темнеют че-

рез 20 с, однако это не мешает ее проведению, поскольку в первые секунды раствор остается желтым. Если ацетон дает положительную пробу, то его надо очистить обработкой небольшим количеством перманганата калия с последующей перегонкой.

Обсуждение. Эта реакция позволяет быстро отличать первичные и вторичные спирты от третичных. Положительную реакцию дают все первичные и вторичные спирты независимо от их молекулярной массы. Даже с холестерином $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$ проба положительна. Альдегиды также дают положительную пробу, однако их можно отличить от спиртов, применяя другие реакции. Олефины, ацетилены, амины, простые эфиры и кетоны дают отрицательную пробу при проведении реакции в течение 2 с, если только они не загрязнены небольшими количествами спиртов. Енолы также могут давать положительную пробу, а фенолы окрашивают раствор в темный цвет, совершенно не похожий на характерную зелено-голубую окраску при положительной пробе. (Препаративное применение см. Пасто и Джонсон, с. 363.)

Опыт 4. Реакция с хлоридом цинка в соляной кислоте (проба Лукаса)

Этот метод чаще используют не для определения гидроксильной группы, а для классификации спиртов. В реакцию вступают такие соединения, в которых связанный с гидроксильной группой атом углерода легко приобретает положительный заряд. С первичными спиртами, например с этанолом, эта реакция не идет.



Реактив. Растворяют при охлаждении 136 г (1 моль) безводного хлорида цинка в 105 г (1 моль) концентрированной соляной кислоты.

Техника выполнения опыта. а) К 1 мл спирта в пробирке при $26-27^\circ\text{C}$ прибавляют 10 мл раствора хлорида цинка в соляной кислоте. Пробирку закрывают и встряхивают, после чего отмечают время, требующееся для образования алкилгалогенида (указанием служит образование нерастворимого слоя жидкости или галогенида). Проведите эту пробу с каждым из перечисленных ниже спиртов и отметьте время, требующееся для реакции: бутанол-1, пентанол-2, пропанол-1, трет-бутиловый спирт, пентанол-1, аллиловый спирт и бензиловый спирт.

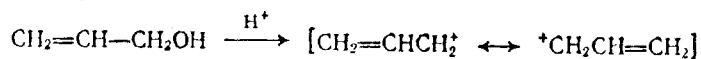
б) К 1 мл спирта в пробирке прибавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь встряхивают и внимательно наблюдают в течение 2 мин. Проведите пробу с каждым из перечисленных ниже спиртов и запишите результаты: пропанол-1, пентанол-2, трет-бутиловый и бензиловый спирты.

Обсуждение. Поскольку проба Лукаса основана на образовании алкилгалогенида, который выделяется в виде второй жидкой фазы, то использовать ее в обычном варианте можно только в случае тех спиртов, которые способны растворяться в реактиве. В результате

этого ограничения данную пробу можно применять только к одноатомным спиртам низкой молекулярной массы (меньше C_6) и к некоторым полифункциональным молекулам.

Взаимодействие спиртов с галогеноводородными кислотами представляет собой реакцию замещения, в которой активной частью является сопряженная кислота спирта $R-OH_2^+$. Можно предполагать, что этот процесс будет аналогичен реакциям замещения атомов галогенов в органических галогенпроизводных при действии нитрата серебра и иодид-иона (опыты 16 и 17). Влияние структуры молекулы на реакционную способность органических соединений в этих реакциях совершенно одинаково. Так, первичные спирты не реагируют в заметной степени с соляной кислотой при обычной температуре даже в присутствии хлорида цинка. Это связано, с одной стороны, с тем, что хлорид-ион — слишком плохой нуклеофильный агент для того, чтобы эффективно участвовать в сопряженной реакции замещения, и, с другой стороны, с слишком малой стабильностью первичного карбониевого иона — промежуточного соединения при замещении по карбоний-ионному механизму. Бромистый и иодистый водород, имеющий более активные нуклеофильные анионы, реагирует с первичными спиртами значительно энергичнее. При этом иодистый водород оказывается более сильным нуклеофильным агентом. Именно такое соотношение способности к нуклеофильному замещению следует ожидать для этих веществ в гидроксилсодержащих растворителях.

Третичные спирты реагируют с концентрированной соляной кислотой так быстро, что даже при комнатной температуре уже через несколько минут наблюдается выделение алкилгалогенида вначале в виде эмульсии, затем и в виде слоя масла. При добавлении безводного хлорида цинка (сильной кислоты Льюиса) кислотность среды возрастает и скорость реакции в значительной мере увеличивается. В этом случае реакция представляет собой не нуклеофильное замещение, как это было в случае первичных спиртов, а скорее всего, протекает через промежуточное образование карбониевого иона. Высокая реакционная способность третичных спиртов обусловлена относительно высокой стабильностью промежуточного карбониевого иона. Аллиловый спирт, хотя и является первичным спиртом, также дает сравнительно устойчивый карбониевый ион, поскольку заряд в нем распределен равномерно на двух концевых атомах углерода.



Этот спирт реагирует с реактивом Лукаса очень быстро с выделением тепла. Аллилхлорид может быть выделен при разбавлении смеси ледяной водой.

Вторичные спирты по реакционной способности занимают промежуточное место между первичными и третичными спиртами.

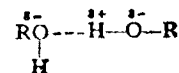
С чистой концентрированной соляной кислотой они не реагируют, однако в присутствии безводного хлорида цинка реакция идет достаточно быстро, и уже через 5 мин наблюдается помутнение, а через 10 мин обычно выделяется маслянистый слой алкилгалогенида.

Более подробное обсуждение влияния структуры на реакционную способность в реакциях замещения такого типа проведено при рассмотрении реакции с нитратом серебра (опыт 16).

Контрольные вопросы. 1. Напишите структурные формулы и названия изомерных насыщенных спиртов, содержащих пять атомов углерода, которые непригодны для проведения этой пробы. Как они будут реагировать с этим реагентом?

2. Объясните различие в поведении аллилового спирта и пропанола-1, бензилового спирта и пентанола-1.

Инфракрасные спектры спиртов оказываются полезными не только для идентификации спиртовой группы, но также и для получения дополнительной информации о структуре молекулы. Хотя в ИК-спектре спирта, приведенном на рис. 6.1, А, сделано довольно много отнесений полос поглощения, наиболее важное значение для установления структуры молекулы имеют валентные колебания связей $O-H$ и $C-O$. Если ИК-спектры спиртов снимают при сильном разбавлении, то широкая полоса гидроксильных групп, связанных водородной связью (рис. 6.1, А), исчезает и вместо нее появляется новая узкая полоса $O-H$, сдвинутая в более коротковолновую область спектра (иногда в спектре присутствуют обе полосы). Эта новая полоса относится к колебаниям $O-H$ свободной гидроксильной группы, которая не входит в ассоциаты, связанные водородной связью (рис. 6.1, Б).



Анализ ПМР сигналов протонов в молекуле спирта также служит ценным источником информации о структуре и функциональных группах, присутствующих в молекуле изучаемого соединения. На рис. 6.2, А приведены ПМР-спектры простого спирта и указаны типичные взаимодействия протонов. Величина вицинального вза-

имодействия $\left(\begin{array}{cc} \text{C} & \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)$ протонов соседних sp^3 -гибридизованных ато-

мов углерода составляет приблизительно 7 Гц. Поскольку скорость обмена гидроксильных протонов друг с другом очень велика, то сигнал группы OH часто выглядит как синглет. Если из растворителя исключить следы кислот или снять ПМР-спектр в $DMCO-d_6$ (или в $DMCO$), то сигнал гидроксильной группы часто превращается

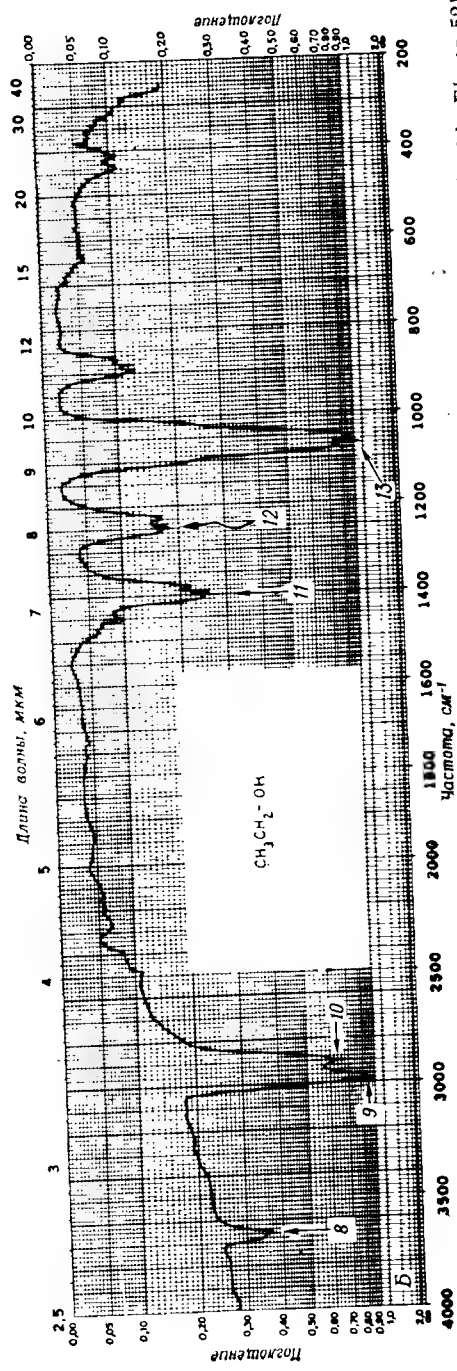
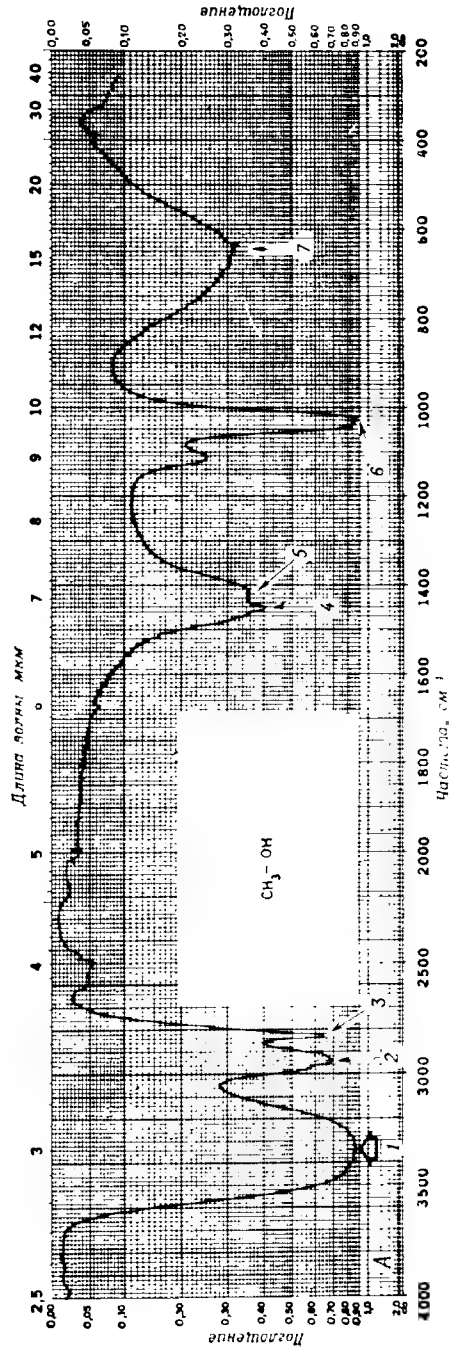


Рис. 6.1. Инфракрасные спектры метанола (А) и этанола в газовой фазе (Б), измеренные на приборе Perkin-Elmer 521 (© Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, Pa. 1966).

А — метанол CH_3O , мол. масса 32,04, т. кип. $64,7^\circ\text{C}$, d_4^{20} 0,7915, n_D^{20} 1,3232 (лит.), получен от фирмы The Matheson Co., Inc.), капиллярная ювста, тонкая плёнка. Валентные колебания $\text{O}-\text{H}$: 1—3340 cm^{-1} (2,99 мкм), $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ ассоциированная. Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$: 2—2940 cm^{-1} (3,40 мкм), ν_{CH_3} ; 3—2830 cm^{-1} (3,53 мкм), ν_{CH_3} . Деформационные колебания: 4—1450 cm^{-1} (6,90 мкм), δ_{CH_3} группы CH_3O ; 5—1420 cm^{-1} (6,99 мкм), ν_{CH_3} асим. Деформационные колебания: $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ (9,43 мкм), $\nu_{\text{C}-\text{O}}$. Деформационные колебания: (7,04 мкм), плоские деформационные колебания $\text{O}-\text{H}$. Валентные колебания $\text{C}-\text{O}$: 6—1060 cm^{-1} (9,43 мкм), $\nu_{\text{C}-\text{O}}$. Деформационные колебания: 7—650 cm^{-1} (15,39 мкм), плоские деформационные колебания $\text{O}-\text{H}$. Б — этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, мол. масса 46,069, т. кип. $78,4^\circ\text{C}$ (лит.), получен от фирмы Sadtler Research Labs., Inc., в газообразном состоянии в газовой 10-сантиметровой ювсте (см. IR 188 в жидкой фазе по атласу Салтсера). Валентная полоса колебаний $\text{O}-\text{H}$ сравнительно малой интенсивности. При анализе в растворе (см. спектр А) спирты обычно дают интенсивную полосу валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$. Валентные колебания $\text{O}-\text{H}$: 8—3660 cm^{-1} (2,73 мкм), $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ свободная. Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$: 9—2970 cm^{-1} (3,37 мкм), ν_{CH_3} ; 10—2900 cm^{-1} (3,45 мкм), ν_{CH_3} . Деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$: 11—1400 cm^{-1} (7,15 мкм), δ_{CH_3} ; 12—1250 cm^{-1} (8,00 мкм), ν_{CH_3} асим. Деформационные колебания $\text{C}-\text{O}$: 13—1060 cm^{-1} (9,43 мкм), $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ (8,00 мкм), CH_2 (всередине). Валентные колебания $\text{C}-\text{O}$: 13—1060 cm^{-1} (9,43 мкм), $\nu_{\text{C}-\text{O}}$.

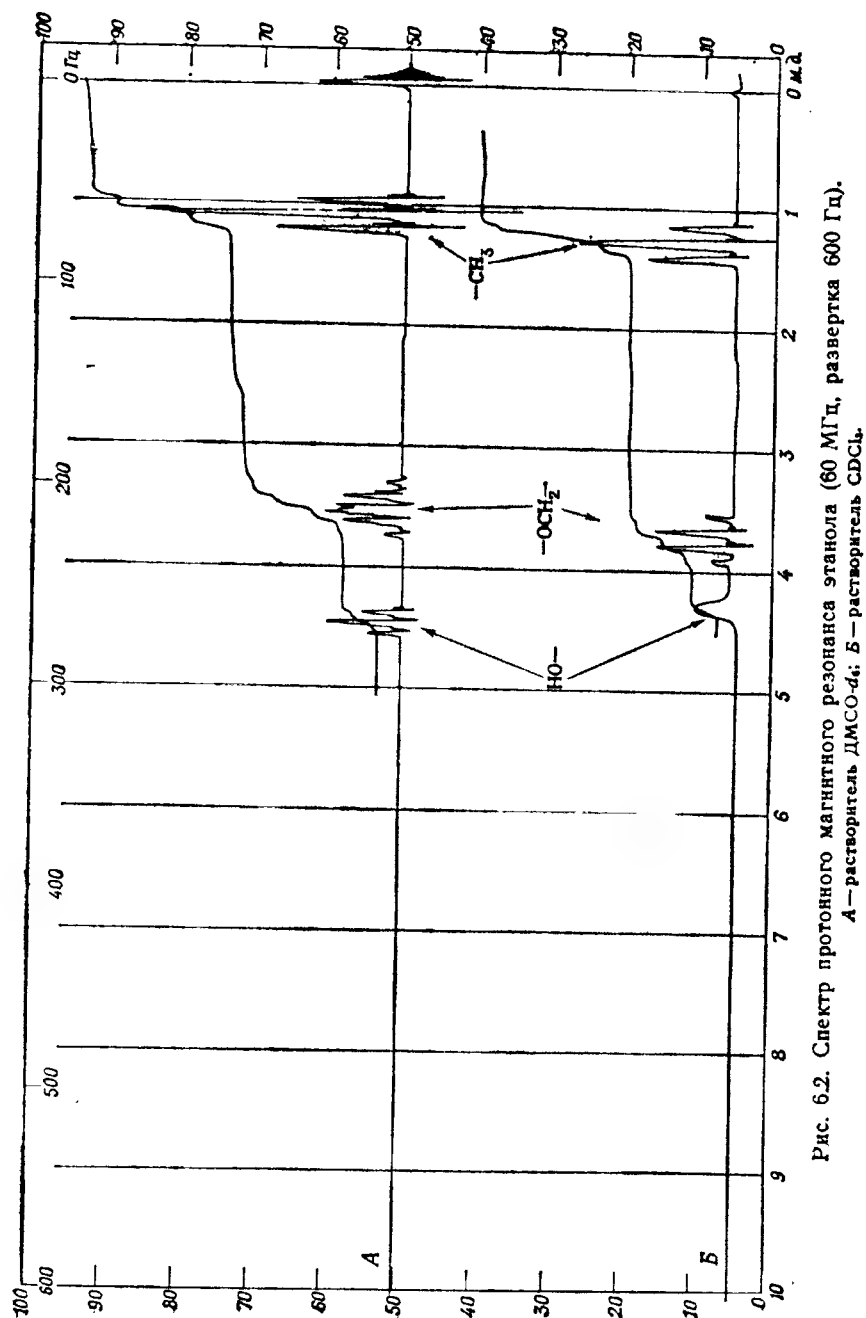


Рис. 6.2. Спектр протонного магнитного резонанса этанола (60 МГц, развертка 600 Гц). А — растворитель DMSO-d₆; Б — растворитель CDCl₃.

в мультиплет (рис. 6.2, Б), структура которого зависит от характера спирта:

Спирт	Первичный (RCH ₂ OH)	Вторичный (R ₂ CHOH)	Третичный (R ₃ COH)
Мультиплетность сигнала OH	Триплет или квадруплет при R = H	Дублет	Синглет

При проведении масс-спектрометрического анализа спиртов очень часто возникают трудности при детектировании молекулярного иона. В общем в зависимости от структуры спирта интенсивность пика меняется следующим образом:

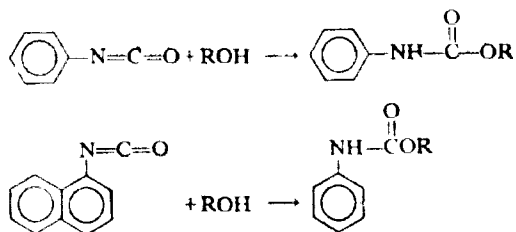
Спирт	Интенсивность пика молекулярного иона
Первичный Вторичный Третичный	Низкая → Обычно отсутствует

Молекулярную массу спиртов можно определить масс-спектрометрическим методом, если предварительно перевести их в сильильные эфиры (см. Пасто и Джонсон, с. 368). Для установления структуры спиртов типа R₁R₂R₃COH часто бывает полезно идентифицировать ряд осколочных пиков:

Структура фрагмента	m/e	Примечание
[CH ₂ OH] ⁺	31	Обычно наиболее интенсивный пик в случае первичных спиртов (M-R ₃). Чаше всего происходит отрыв наиболее тяжелого радикала R ₃ .
[R ₁ R ₂ COH] ⁺	[29 + R ₁ + R ₂]	Образование этого иона облегчается при увеличении длины цепи и протекает как 1,4-элиминирование
[M-H ₂ O]	[M-18]	

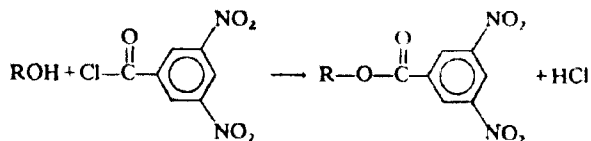
Наиболее общими процессами трансформации спиртов является либо получение сложных эфиров — OH → —O(C=O)R (методики 1—3), либо окисление $\text{>CHOH} \rightarrow \text{>C=O}$ (литературные ссылки приведены ниже).

Третичные спирты не имеют α-водородного атома и поэтому окисляются только в очень жестких условиях.

Методика 1. Получение фенил- и α -нафтилуретанов

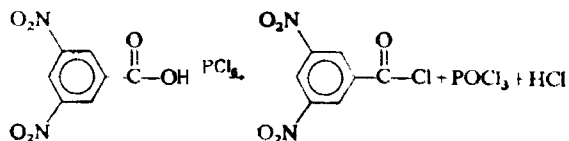
В пробирку помещают 1 г безводного спирта или фенола и добавляют 0,5 мл фенилизотианата (*Осторожно!* Изотианаты слезоточивы) или α -нафтил-изотианата. При проведении реакции с фенолами необходимо добавить 2–3 капли безводного пиридина или триэтиламина в качестве катализатора. Если реакции не начинается самопроизвольно, то раствор необходимо нагревать на водяной бане около 5 мин. Затем смесь охлаждают в стакане со льдом и стеклянной палочкой трут стенки пробирки, чтобы ускорить образование кристаллов. Полученные уретаны очищают, растворяя в 5 мл петroleйного эфира или тетрагидрометана. Горячий раствор фильтруют и охлаждают фильтрат на ледяной бане. Выпавшие кристаллы отделяют фильтрованием, сушат на керамической пластине и определяют температуру плавления.

Методика 2. Получение 3,5-динитробензоатов

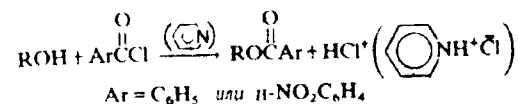


Около 0,5 г 3,5-динитробензонхлорида смешивают в пробирке с 2 мл спирта и смесь осторожно кипятят 5 мин. Затем добавляют 10 мл дистиллированной воды и охлаждают раствор на ледяной бане до тех пор, пока продукт не затвердеет. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, промывают 10 мл 2%-ного раствора карбоната натрия и перекристаллизовывают из 5–10 мл смеси этанола и воды, составленной в такой пропорции, чтобы образовавшийся эфир растворился в горячем растворе, но выделялся из него при охлаждении. Выпавшие кристаллы отделяют фильтрованием, сушат на пористой пластинке и определяют температуру плавления.

При отсутствии 3,5-динитробензонхлорида его можно приготовить. Для этого 0,5 г 3,5-динитробензойной кислоты и 1 г пентахлорида фосфора смешивают в пробирке. Смесь осторожно нагревают до начала реакции. Вначале реакция протекает довольно бурно, затем постепенно затихает, и для ее полного завершения смесь необходимо нагревать в течение примерно 4 мин так, чтобы происходило энергичное выделение пузырьков газа. По окончании реакции смесь выливают на часовое стекло. Когда масса затвердеет, ее переносят на чистую керамическую пластинку и растирают шпателем для удаления оксихлорида фосфора. Оставшийся хлорангидрид кислоты немедленно используют для получения эфира, как описано выше.



3,5-Динитробензоаты можно получать также и в присутствии пиридина, как описано в методике 3а.

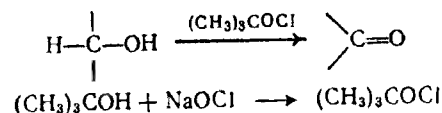
Методика 3. Получение бензоатов и *n*-нитробензоатов

а) Растворяют 1 мл спирта в 3 мл безводного пиридина и добавляют 0,5 г бензонхлорида или *p*-нитробензонхлорида. После того как энергично протекающая вначале реакция замедляется, смесь нагревают на небольшом пламени около 1 мин и выливают ее при сильном перемешивании в 10 мл воды. После выпадения осадка жидкость декантируют. Осадок тщательно перемешивают с 5 мл 5%-ного раствора карбоната натрия, фильтруют и очищают перекристаллизацией из спирта.

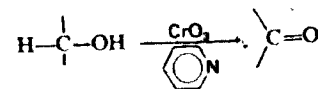
б) Смешивают 1 мл спирта с 0,5 г бензонхлорида или *p*-нитробензонхлорида и кипятят на небольшом пламени несколько минут. Смесь выливают в воду и проводят очистку, как описано в методике «а».

Ниже приведены некоторые важные реакции спиртов.

Окисление трет-бутилгипохлоритом (Пасто и Джонсон, с. 363, препаративная методика):

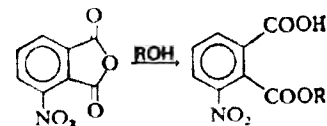


Окисление реагентом Саретта (Пасто и Джонсон, с. 362; необходимо строго соблюдать порядок смешивания реагентов):



Хорошо известно применение лантаноидных сдвигающих реагентов для упрощения спектров ЯМР (гл. 8). Спирты — один из наиболее удобных объектов для применения этой техники. В ультрафиолетовых спектрах спиртов имеются только слабые полосы поглощения, и поэтому эти спектры лишь в редких случаях используются для установления их структуры.

Методика 4. Получение 3-нитрофталатов



По описанным ниже методикам не все спирты дают твердые производные. Однако наличие карбоксильной группы в получаемых продуктах придает им ряд полезных свойств. При выделении этих

производных можно применять кислотно-основную экстракцию (гл. 7), а эфиры оптически активных спиртов во многих случаях можно разделить взаимодействием с хиральными аминами (гл. 7).

Весьма полезным применением этих производных является определение эквивалентов нейтрализации (методика 32) кислых эфиров. В ряде случаев это дает возможность определить молекулярную массу изучаемого соединения.

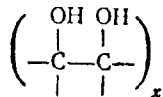
а) **Получение эфиров спиртов, кипящих ниже 150°C.** В пробирке, снабженной стеклянной трубкой в качестве обратного холодильника, нагревают смесь 0,4 г 3-нитрофталевого ангидрида и 0,5 мл спирта в течение 5—10 мин при слабом кипении до тех пор, пока смесь не станет однородной. Полученную жидкость охлаждают, разбавляют 5 мл воды и нагревают до кипения. Если смесь полностью не растворится, то добавляют еще 5—10 мл горячей воды. По охлаждении раствора эфир выделяется в виде кристаллов. Иногда образуются масляобразные продукты. В этом случае смесь нужно оставить на ночь для кристаллизации. Продукт один или два раза перекристаллизуют из горячей воды.

б) **Получение эфиров спиртов, кипящих выше 150°C.** Смесь 0,4 г 3-нитрофталевого ангидрида, 0,5 г спирта и 5 мл сухого толуола кипятят до полного растворения ангидрида и затем еще 15 мин. Толуол удаляют в вакууме подоструйного насоса, остаток дважды экстрагируют 5 мл горячей воды, не растворяющееся в воде масло растворяют в 10 мл 95%-ного спирта и нагревают до кипения. Если горячий раствор непрозрачен, его надо профильтровать. К горячему раствору добавляют воду до тех пор, пока не начнет появляться муть, исчезающая при добавлении одной-двух капель спирта. Раствор медленно охлаждают и оставляют стоять. Многие 3-нитрофталатные производные моноалкильных эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля с достаточно большими алкильными группами выделяются в виде масла и твердеют только через несколько дней. Иногда для перекристаллизации можно вместо водно-спиртовой смеси использовать толуол. Желательно определять не только температуру плавления, но также и эквивалент нейтрализации полученных кислых фталатов.

В книге Черониса, Энтрикина и Ходнетта описаны дополнительные реакции на спирты, в том числе реакции с ванадий-оксидом (с. 368), гидроксаматом железа (с. 368), получение ксантатов (с. 368) и реакция с N-бромсукцинимидом (с. 369).

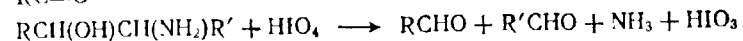
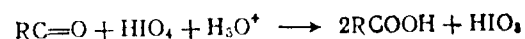
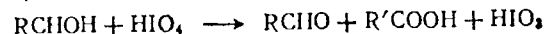
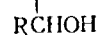
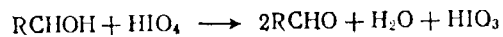
6.1.1. Многоатомные спирты

Химия некоторых представителей этого класса спиртов отличается от химии одноатомных спиртов из-за присутствия в них гидроксильных групп у соседних атомов углерода:

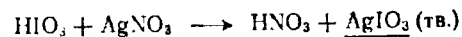


Методы химической идентификации и получения производных позволяют установить точные места расположения этих групп. Полученные производные очень часто менее устойчивы, чем исходные многоатомные спирты. Эти методы особенно полезны для идентификации и характеристики полиольных фрагментов углеводов и других аналогичных соединений.

Опыт 5. Идентификация вицинальных диолов и сходных соединений с помощью иодной кислоты



В маленькую пробирку помещают 2 мл иодной кислоты, добавляют 1 каплю (не больше!) концентрированной азотной кислоты и сильно встряхивают. Затем добавляют 1 каплю или маленький кристаллик исследуемого соединения. Смесь встряхивают в течение 10—15 с и добавляют 1—2 капли 5%-ного водного раствора нитрата серебра. Мгновенное образование белого осадка иодата серебра указывает на окисление органического вещества периодатом, восстанавливаемым при этом до иодата.



Образование такого осадка является признаком положительной пробы. При отрицательной пробе осадок или не выпадает вообще, или имеет коричневую окраску. Коричневый осадок растворяется при встряхивании пробирки.

Для облегчения реакции с нерастворимыми в воде полиолами к реакционной смеси можно добавлять диоксан.

Проведите эту пробу со следующими веществами: пропанол-2, ацетон, этиленгликоль, глицерин, формалин, винная кислота и молочная кислота.

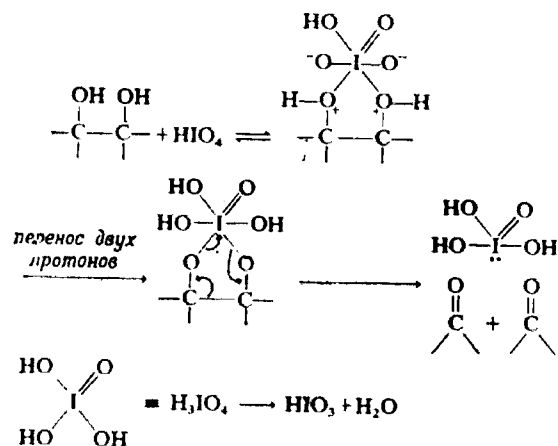
Реактив. Раствор иодной кислоты для проведения пробы готовят, растворяя 0,5 г парапериодной кислоты (H_5IO_6) в 100 мл дистиллированной воды.

Обсуждение. Иодная кислота очень селективно окисляет 1,2-гликоли, α -оксальдегиды, α -оксикетоны, 1,2-дикетоны, α -оксикислоты и α -аминоспирты. Скорость реакции уменьшается в том же порядке. Иногда в описанных выше условиях α -оксикислоты дают отрицательную пробу. β -Дикарбонильные соединения и другие вещества с активной метиленовой группой также реагируют с иодной кислотой.

При проведении этой реакции важно точно соблюдать соотношение между реактивом и азотной кислотой. Проба основана на том, что иодат серебра очень плохо растворим в разбавленной азотной кислоте, в то время как периодат серебра растворяется в ней очень хорошо. Однако если в растворе присутствует много азотной кислоты, то иодат серебра может в осадок не выпасть.

Олефины, вторичные спирты, 1,3-гликоли, кетоны и альдегиды в этих условиях с иодной кислотой не реагируют. Проба с иодной кислотой лучше всего подходит для соединений, растворимых в воде.

Был предложен следующий механизм окисления винциальных диолов:



Методика 5. Получение ацетатов полиоксисоединений

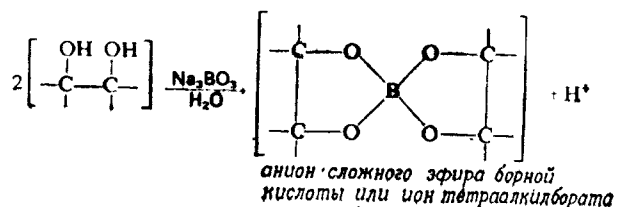
Эта методика, так же как и некоторые другие, описанные ниже (например, триметилсилилирование), используется для изменения летучести углеводов и сходных соединений.

а) Смешивают 3 г безводного полиоксисоединения с 1,5 г измельченного плавленого ацетата натрия и 15 мл уксусного ангидрида. Смесь нагревают около 2 ч на паровой бане, периодически встряхивая. После этого теплый раствор, энергично перемешивая, выливают в 100 мл ледяной воды. Оставляют стоять, периодически встряхивая, до тех пор, пока не закончится гидролиз избытка уксусного ангидрида. Кристаллы отделяют фильтрованием, тщательно промывают водой и очищают перекристаллизацией из спирта.

б) Прибавляют 2 г полиоксисоединения к 20 мл безводного пиридина. Встряхивают, добавляют 8 г уксусного ангидрида. После того как бурная вначале реакция затихнет, раствор кипятят 3—5 мин с обратным холодильником. Смесь охлаждают и выливают в 50—75 мл ледяной воды. Отфильтровывают ацетильное производное, промывают холодной 2%-ной соляной кислотой и затем водой, после чего перекристаллизовывают из спирта.

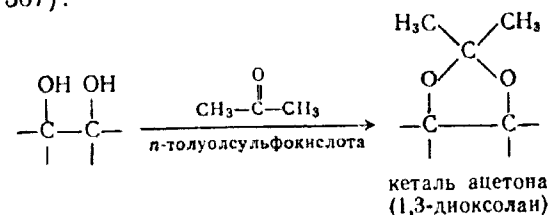
Методы идентификации и характеристики полиоксисоединений, описанные в книге Пасто и Джонсона, приведены ниже:

Образование боратов:

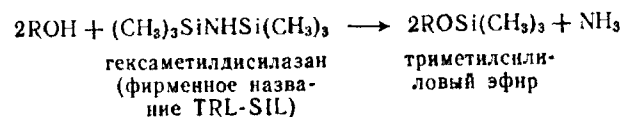


Качественная проба на кислые бораты приведена в книге Пасто и Джонсона, с. 365.

Получение ацетонидов (препаративная методика см. Пасто и Джонсон, с. 367):



Триметилсилилирование (препаративная методика см. Пасто и Джонсон, с. 368):



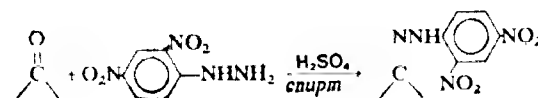
6.2. АЛЬДЕГИДЫ (RCHO) И КЕТОНЫ (RCOR)

Химическая и спектральная идентификация альдегидов и кетонов основана на наличии в их молекулах карбонильной группы (C=O). Обычно альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны. Кроме того, связь C—H в альдегидной группе CHO позволяет с помощью спектрального анализа отличить альдегиды от кетонов, не содержащих такой связи.

Ниже сначала обсуждаются химические методы, позволяющие обнаружить присутствие карбонильной группы почти в любых кетонах и альдегидах. Далее приводятся более селективные методы, в том числе и такие, которые пригодны только для обнаружения альдегидов.

Опыт 6. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином

Эта реакция относится, вероятно, к наиболее изученным и успешно применяемым среди всех качественных реакций и методик получения производных. Более того, общие методические приемы, разработанные для этой реакции, служат моделью для проведения ряда других сходных химических процессов, таких, как получение озазонов, семикарбазонов, оксимов и других арилгидразонов.



Растворяют 1 или 2 капли испытуемого вещества в 2 мл 95%-ного этанола и смешивают с 3 мл реактива, содержащего 2,4-динитрофенилгидразин. Смесь энергично перемешивают и, если осадок сразу не выпал, оставляют раствор на 15 мин.

Реактив (иногда называемый реактивом Брэди) получают растворением 3 г 2,4-динитрофенилгидразина в 15 мл концентрированной серной кислоты. Затем при перемешивании полученный раствор приливают к смеси 20 мл воды и 70 мл 95%-ного этанола, тщательно перемешивают и фильтруют.

Обсуждение. Почти все альдегиды и кетоны дают твердые нерастворимые динитрофенилгидразоны. Выпадающий осадок вначале может представлять собой масло, однако при стоянии оно затвердевает. Все же многие кетоны образуют маслообразные динитрофенилгидразоны. Так, например, не дают твердых динитрофенилгидразонов метил-*n*-октилкетон, ди-*n*-пентилкетон и другие подобные соединения.

Другое затруднение при проведении этой реакции связано с возможностью окисления этим реагентом некоторых производных алифатических спиртов в альдегиды или кетоны с последующим образованием соответствующих динитрофенилгидразонов (положительная проба). Такие производные были получены из коричного спирта, 4-фенилбутен-3-ола-2 и из витамина A_1 с выходами от 10 до 25%. Бензгидрол (дифенилкарбинол) с небольшим выходом дает динитрофенилгидразон бензофенона. Кроме того, всегда есть опасность, что положительную пробу могут дать образцы спиртов, в которых могут присутствовать примеси соответствующих карбонильных соединений, образовавшихся в результате окисления кислородом воздуха. Если динитрофенилгидразон образуется в очень малом количестве, то следует провести реакцию в таких условиях, чтобы можно было установить выход продукта, например, как указано в описании методики 9. Выход рассчитывают по молекулярной массе карбонильного соединения, которую можно достаточно надежно оценить на основе предположений о возможных структурах неизвестного соединения по данным, приведенным в таблицах. Необходимо проверять температуру плавления получаемых твердых веществ, чтобы быть уверенным, что она отличается от температуры плавления самого 2,4-динитрофенилгидразина (198°C с разложением).

При необходимости полученный гидразон можно перекристаллизовать из таких растворителей, как, например, этанол. Не следует использовать растворители, содержащие активную карбонильную группу (например, ацетон), так как при этом возможно образование другого гидразона.

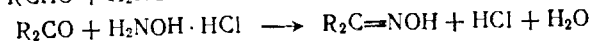
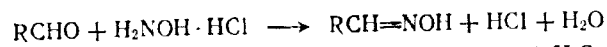
По окраске 2,4-динитрофенилгидразона можно сделать некоторые выводы о структуре исходного альдегида или кетона. Динитрофенилгидразоны альдегидов и кетонов, в которых карбонильная группа не сопряжена с другой функциональной группой, имеют желтый цвет. Сопряжение с двойной углерод-углеродной связью или с бензольным кольцом сдвигает максимум поглощения в ви-

димую область, что легко устанавливается по ультрафиолетовому спектру*. Однако такой сдвиг способствует также изменению цвета соединения от желтого до оранжево-красного. В общем можно считать, что желтые динитрофенилгидразоны образуются из несопряженных карбонильных соединений. Однако при получении оранжевых или красных гидразонов выводы необходимо делать с осторожностью, так как их окраска может быть обусловлена наличием окрашенных примесей (например, сам 2,4-динитрофенилгидразин имеет оранжево-красную окраску).

В трудных случаях можно попытаться получить динитрофенилгидразон в диметилевого эфира этиленгликоля (диглиме), монометилевого эфира этиленгликоля (метилцеллозольве), диметилформамиде или диметилсульфоксиде. Однако при этом возникают трудности, связанные с удалением летучего растворителя. Вместо этанола можно применять метанол, однако более летучий растворитель может затруднять очистку получаемого продукта.

Опыт 7. Реакция с гидрохлоридом гидроксиламина

Эта реакция протекает по механизму, сходному с тем, который был рассмотрен выше для получения арилгидразонов. В результате образования оксимов выделяется хлористый водород, что можно установить с помощью подходящего индикатора.



а) Для нейтральных соединений. К 1 мл реактива добавляют 1 каплю или небольшой кристалл испытуемого соединения и наблюдают за изменением окраски. Если при комнатной температуре никаких изменений не происходит, то смесь следует нагреть до кипения. Проба считается положительной, если цвет реакционной смеси изменится из оранжевого в красный. Примените эту пробу к *n*-масляному альдегиду, ацетону, бензофенону и глюкозе.

б) Для кислых или щелочных соединений. К 1 мл раствора индикатора в пробирке добавляют около 0,2 г испытуемого соединения и, прибавляя по каплям разбавленные (1%-ные) растворы гидроксида натрия или соляной кислоты, добиваются такого изменения окраски смеси, чтобы она соответствовала цвету 1 мл реактива, налитого в пробирку такого же объема. Получившийся раствор приливают к 1 мл реактива и отмечают, появляются ли красная окраска. Проведите эту реакцию с салициловым альдегидом и *l*-диметиламинобензальдегидом. Проведите пробу по методикам «а» и «б» с винной кислотой.

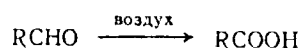
Реактив. К раствору 5 г гидрохлорида гидроксиламина в 1 л этанола добавляют 3 мл универсального кислотно-основного индикатора (например, универсальный индикатор фирмы Vogel или Grammes). Прибавляя по каплям разбавленный 5%-ный спиртовой раствор гидроксида натрия, добиваются ярко-оранжевой окраски раствора, что соответствует pH 3,7—3,9. Реактив стабилен в течение нескольких месяцев.

Раствор индикатора готовят, растворяя 3 мл любого из указанных выше индикаторов в 1 л 95%-ного этанола.

* Rappoport Z., Sheradsky T., J. Chem. Soc. (B), 1968, 277; Jones L. A., Holmes J. C., Seligman R. B., Anal. Chem., 28, 191 (1956).

Обсуждение. Изменение цвета индикатора обусловлено образованием хлористого водорода в результате реакции карбонильного соединения с гидрохлоридом гидросиламина. Получающийся при этом оксим не обладает достаточной основностью, чтобы связывать хлористый водород. Почти все альдегиды и большая часть кетонов сразу же изменяют цвет реактива. Некоторые кетоны высокой молекулярной массы, такие, как бензофенон, бензил, бензопин и камфора, реагируют при нагревании. Сахара, хиноны и пространственно затрудненные кетоны (как, например, *o*-бензонилбензойная кислота) дают отрицательную пробу.

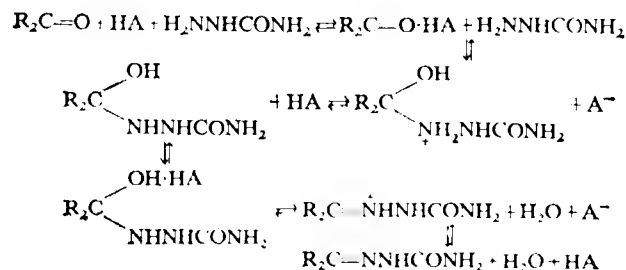
Многие альдегиды самоокисляются на воздухе и поэтому содержат заметное количество кислот:



В связи с этим необходимо всегда проверять их реакцию с водным раствором или суспензией лакмуса. Если раствор оказывается кислым, то следует применять методку «б». Так же поступают в тех случаях, когда характер растворимости изучаемого вещества указывает на то, что оно может быть кислым или щелочным.

Механизм реакции карбонильных соединений с гидросиламинами, по-видимому, очень напоминает соответствующий механизм взаимодействия этих соединений с фенилгидразином, динитрофенилгидразином и семикарбазидом. Наиболее подробно изучена реакция образования семикарбазонов. Ниже приведен механизм этой реакции в водном растворе в присутствии катализатора — кислоты НА.

Из рассмотрения этого механизма следует, что реакция сильно замедляется как в очень кислых, так и в очень щелочных средах. Это происходит вследствие того, что в реакцию вступает свободный семикарбазид и источник протонов (НА). В сильноокислых средах скорость реакции падает, так как почти весь семикарбазид превращается в неактивную сопряженную кислоту, а в сильнощелочных средах реакция тормозится из-за перехода кислоты НА в ее неактивное сопряженное основание. Наиболее подходящими условиями для проведения этой реакции будут такие, при которых произведение концентраций НА и $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$ будет максимальным.



Эта реакция обратима. В слабокислых растворах равновесие может быть сдвинуто почти целиком вправо, однако сильные кислоты сдвигают его в сторону образования свободного кетона из-за превращения семикарбазид в его сопряженную кислоту.

Препаративное получение семикарбазонов описано ниже в методике 7.

Опыт 8. Реакции с фенилгидразином и *n*-нитрофенилгидразином

Внимание! Арилгидразины канцерогенны, поэтому обращаться с ними надо осторожно.



а) Смешивают 0,5 мл фенилгидразина или 0,5 *n*-нитрофенилгидразина с 5 мл воды и прибавляют по каплям уксусную кислоту до полного растворения гидразина. После этого прибавляют 0,5 мл ацетона и встряхивают. Если осадок не образуется, то осторожно нагревают несколько минут на небольшом пламени, добавляют 2 мл воды и охлаждают.

б) Растворяют 0,5 мл ацетофенона в 2 мл этанола и добавляют по каплям воду до появления легкой мути, исчезающей при встряхивании. Если воды прибавлено слишком много, то надо добавить немного спирта, пока раствор не станет прозрачным. К этому прозрачному раствору прибавляют 0,2 мл чистого фенилгидразина или 0,2 г *n*-нитрофенилгидразина. Если спустя несколько минут раствор остается прозрачным, то катализируют реакцию каплями уксусной кислоты, осторожно нагревают несколько минут и охлаждают. Какие преимущества имеет эта методика по сравнению с описанной выше для ацетона?

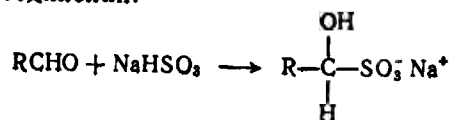
Обсуждение. Хотя в приведенных выше условиях большая часть альдегидов и кетонов образует фенилгидразоны, однако многие из них оказываются маслообразными, что затрудняет визуальное определение карбонильных соединений. *n*-Нитрофенилгидразин в значительной степени свободен от этого недостатка, что позволяет рекомендовать его для проведения такой пробы. Механизм этой реакции, вероятно, сходен с механизмом образования семикарбазонов, который обсуждался выше.

По крайней мере один источник трудностей, возникающих при использовании фенилгидразина, состоит в том, что образующийся вначале фенилгидразон не только может существовать в двух различных стереохимических формах, но способен также превращаться в растворе в изомерное азосоединение. Наличие столь различных форм весьма осложняет процесс разделения продуктов реакции. Присутствие нитрогрупп в ароматическом ядре способствует стабилизации гидразонной формы, подавляя таутомерное превращение.

Опыт 9. Реакция образования продуктов присоединения с бисульфитом натрия

Выпадение осадка комплекса, возникающего при присоединении бисульфита, является указанием на присутствие различных

карбонильных соединений:



Ввиду того что эта реакция, по-видимому, очень сильно зависит от стерического окружения карбонильной группы, такие комплексы образуют не все кетоны (см. ниже).

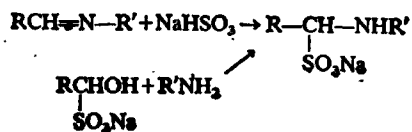
Спиртовой раствор бисульфита натрия готовят, добавляя 3 мл этанола к 12 мл 40%-ного водного раствора соли. Некоторое количество соли осаждается спиртом. Этот осадок необходимо удалить декантацией или фильтрованием, после чего реактив готов для употребления.

В пробирку помещают 1 мл реактива, добавляют 0,3 мл бензальдегида, пробирку закрывают и сильно встряхивают. Проведите эту пробу с гептаналем и ацетофеноном.

Обсуждение. Образование продуктов присоединения с бисульфитом, представляющих собой, как было показано, α-алкансульфонаты, является общей реакцией альдегидов. Подобным же образом ведет себя большинство метилкетонов, циклических кетонов низкой молекулярной массы (до циклооктанона) и ряд других соединений, содержащих очень активную карбонильную группу. Однако некоторые метилкетоны образуют такие соединения очень медленно или не образуют их вообще. Примером могут служить арилметилкетоны, пинаколины и окись мезитила. С другой стороны, коричневый альдегид образует продукт присоединения, содержащий две молекулы бисульфита.

Бисульфитный продукт присоединения находится в равновесии с карбонильным соединением. Ввиду того что бисульфит натрия разрушается как кислотами, так и щелочами, такой продукт присоединения стабилен только в нейтральных растворах. Соединения, полученные из карбонильных соединений малой молекулярной массы, растворимы в воде. Эти соединения очень полезны, так как они представляют собой твердые вещества, легко поддающиеся очистке. Ввиду того что продукты присоединения бисульфита легко разлагаются под действием кислот или щелочей, из них легко регенерировать исходные карбонильные соединения в чистом виде.

Бисульфит натрия также легко присоединяет азотистые аналоги альдегидов — имины (или основания Шиффа). Образующиеся продукты идентичны тем соединениям, которые получают при действии первичного амина на бисульфитное производное соответствующего альдегида.



Связь углерод — сера в этом соединении реакционноспособна. Поэтому сульфонатная группа может замещаться при реакции с такими анионами, как CN^- .

Контрольные вопросы. 1. Объясните, почему циклогексанон легко реагирует с бисульфитом натрия, а диэтилкетон не реагирует.

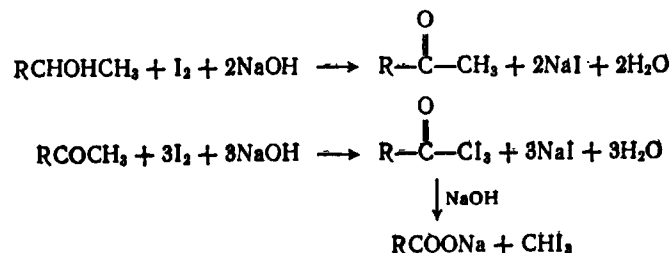
2. Как объяснить, почему пинаколин не реагирует с бисульфитом? Сравните этот случай с реакцией ацетофенона.

3. Объясните поведение коричневого альдегида.

4. Почему используют спиртовой раствор бисульфита? Попробуйте провести реакцию с ацетоном, используя водный раствор бисульфита.

Опыт 10. Иодоформная реакция

Реакцией на метилкетоны является образование иодоформа (иодоформная реакция). Эта проба дает положительный результат и с соединениями, которые могут окисляться до метилкетонов в условиях проведения реакции образования иодоформа.



Примените эту пробу к пропанолу-2, ацетону, этилацетату, этилацетоацетату, ацетофенону и чистому метанолу. (Следует учесть, что применение продажного метанола низкого качества может ввести в заблуждение, так как он дает положительную реакцию — образует иодоформ — вследствие наличия примесей.)

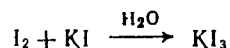
Помещают 4 капли исследуемой жидкости (0,1 г твердого вещества) в пробирку диаметром 15 мм. Добавляют 5 мл диоксана* и встряхивают до полного растворения образца. Затем добавляют 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и встряхивают, прибавляя раствор иода и иодида калия (см. ниже) до тех пор, пока небольшой избыток реактива не даст хорошо заметной темной окраски иода. Если обесцветилось меньше 2 мл раствора иода, то пробирку надо нагреть на водяной бане до 60°C. Если при этом небольшой избыток иода обесцветится, то добавление раствора иода и иодида калия продолжают, поддерживая температуру диоксанового раствора при 60°C и встряхивая пробирку до тех пор, пока небольшой избыток иодного раствора вновь не окрасит смесь в темный цвет. Добавление иода продолжают при 60°C таким же способом, пока темная окраска не перестанет исчезать в течение 2 мин после прибавления очередной порции раствора.

Избыток иода удаляют, приливая несколько капель 10%-ного раствора гидроксида натрия и встряхивая. Затем добавляют в пробирку воду и оставляют на 15 мин. Если образуется дурно пахнущий желтый осадок иодоформа, то проба

* Диоксан используют при проведении реакции с нерастворимыми в воде соединениями; для растворимых в воде веществ вместо диоксана добавляют 2 мл воды.

считается положительной. Осадок отделяют фильтрованием, высушивают и определяют температуру плавления. Иодоформ (CHI_3) имеет характерный неприятный запах и плавится при $119-121^\circ\text{C}$ с разложением. Если образовавшийся иодоформ имеет красноватую окраску, то его растворяют в 3—4 мл диоксиана, добавляют 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и встряхивают до тех пор, пока раствор не станет лимонно-желтого цвета. Затем смесь разбавляют водой и фильтруют.

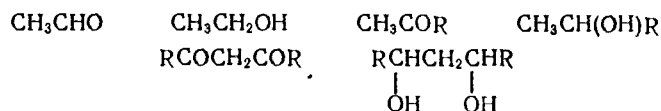
Реактив. Раствор иода и иодида калия готовят, добавляя 200 г иодида калия и 100 г иода к 800 мл дистиллированной воды. Смесь встряхивают до полного растворения добавленных веществ.



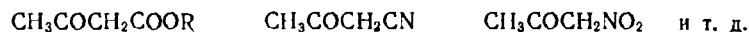
Раствор имеет темно-коричневый цвет, обусловленный присутствием трииодид-аниона (I_3^-).

Обсуждение. Положительную иодоформную реакцию дают соединения, содержащие группировки $\text{CH}_3\text{CO}-$, $\text{CH}_2\text{ICO}-$ или $\text{CHI}_2\text{CO}-$, которые присоединены к атому водорода или к атому углерода, не связанному с высокоактивными атомами водорода или с группировками, создающими стерические препятствия. Эта проба будет положительной, конечно, и для таких соединений, которые при взаимодействии с реактивом дают продукты, содержащие одну из перечисленных выше группировок. Напротив, соединения, которые содержат такие группировки, не будут давать иодоформа, если они разрушаются в результате гидролитического действия реагента до завершения иодирования.

Ниже приведены основные типы соединений, дающие положительную иодоформную реакцию:



где R — любой алкильный или арильный радикал (за исключением ди-орто-замещенных арильных радикалов). Однако очень большие радикалы R стерически ингибируют эту реакцию. Описанная проба оказывается отрицательной для соединений следующего типа:



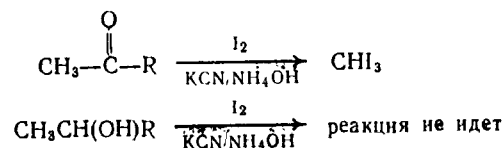
В таких соединениях реагент отщепляет ацетильную группу и превращает ее в уксусную кислоту, которая устойчива и в данных условиях не иодируется*.

Для того чтобы отличить метилкетоны от метилкарбинолов, предложен модифицированный реактив**, представляющий собой

* Более детально эта реакция обсуждается в работе Fuson R. C., Bull. B. A., Chem. Rev., 15, 275 (1934).

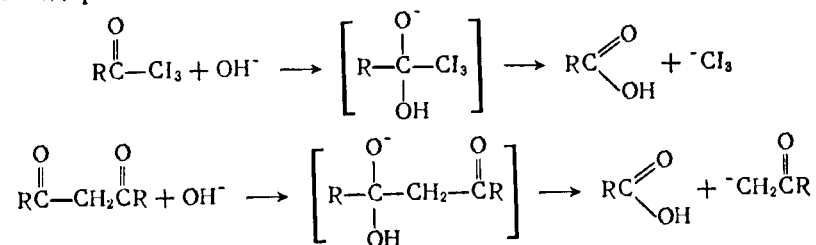
** Rothlin E., Arch. Escuela Farm. Fac. ci. Med. Córdoba [R. A.] Secc. ci., 1939, № 10, p. 1 [C. A., 35, 5091 (1941)].

раствор 1 г цианида калия*, 4 г иода и 6 мл концентрированного раствора аммиака в 50 мл воды:

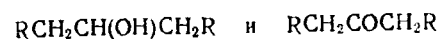


Этот реактив образует иодоформ только с метилкетонами, с метилкарбинолами реакция не протекает.

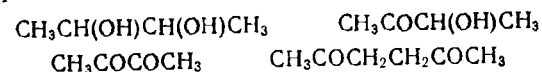
Вторая стадия образования иодоформа — расщепление тригалогенкетонов щелочью — сходна с реакцией, обратной конденсации Кляйзена. И в том и в другом случае реакция происходит благодаря стабильности образующегося аниона:



Вторичные спирты и кетоны типа

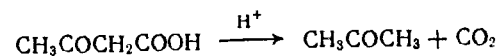


не образуют иодоформа, хотя метиленовая группа, соседняя с карбонильной группой, может галогенироваться. Иногда продажный диэтилкетон дает слабую положительную иодоформную реакцию. Это обусловлено наличием в нем примесей, например пентаиона-2. Положительную иодоформную реакцию дают бифункциональные спирты и кетоны следующих типов:



β-Кетоэфиры не образуют иодоформа по этому методу, однако их щелочные растворы реагируют с гипоиодитом натрия.

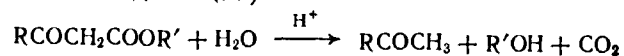
Ацетоуксусная кислота нестабильна, в кислых водных растворах она распадается, давая CO_2 и ацетон:



Образующийся ацетон дает положительную иодоформную реакцию. Такая реакция очень полезна в тех случаях, когда одним из

* Цианид калия чрезвычайно опасен; работать с ним можно только с разрешения преподавателя. Не смешивать с кислотой!

возможных предполагаемых веществ является β -кетозфир. Это связано с тем, что такие эфиры гидролизуются при кипячении с 5%-ной серной кислотой (кислотно-катализируемая реакция распада, обратная конденсации)

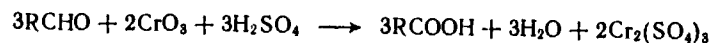


Техника выполнения опыта. В колбу для перегонки емкостью 100 мл помещают 0,5 г образца β -кетозфира, добавляют 50 мл 5%-ной серной кислоты, кладут несколько кусочков пористого фарфора или пемзы («кнпелок») и смесь осторожно нагревают до кипения. Собирают 6–8 мл дистиллата и делят его на три части. Одну часть обрабатывают гипохлоритом натрия (опыт 10), вторую — 2,4-динитрофенилгидразином (опыт 6), а третью проверяют на присутствие спирта ($\text{R}'\text{OH}$) действием аммонийгексанитратоцератного реагента (опыт 2).

Легко гидролизующиеся этиловые или изопропиловые эфиры дают положительную иодоформную пробу.

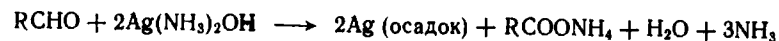
Часто в тех случаях, когда химические и спектральные данные указывают на наличие в изучаемом веществе карбонильной группы, химик должен установить, является ли это вещество альдегидом или кетоном. Поэтому далее описаны некоторые пробы, дающие положительный результат с альдегидами и отрицательный — с кетонами.

Простой химической пробой на альдегиды является реакция с триоксидом хрома. Эта реакция, описанная применительно к спиртам в опыте 3 (разд. 6.1), может быть использована в случае альдегидов, окисляющихся достаточно легко:



Кетоны в этих условиях обычно не реагируют. Не окисляются они и перманганатом калия (разд. 6.4), поскольку в них отсутствуют связи $\text{C}—\text{H}$, соединенные непосредственно с карбонильной группой.

Опыт 11. Реакция с реактивом Толленса



Приготовьте реактив Толленса, как описано ниже, и проведите реакцию с формалином, ацетоном, бензальдегидом, глюкозой, гидрохиноном и *n*-аминофенолом. Опыты следует проводить, прибавляя лишь небольшое количество реактива. Если реакция не идет на холоду, то раствор слегка нагревают.

Реактив. В очень чистую пробирку помещают 2 мл 5%-ного раствора нитрата серебра и добавляют каплю разбавленного (10%-ного) раствора гидроксида натрия. По каплям прибавляют разбавленный раствор аммиака (приблизительно 2%-ный). Раствор непрерывно встряхивают до полного растворения осадка оксида серебра. Для того чтобы реагент был более чувствителен, необходимо избегать большого избытка аммиака.

Этот реактив должен быть приготовлен непосредственно перед употреблением. Его не следует хранить, так как при стоянии раствор в результате разложения образует весьма взрывчатый осадок.

Контрольный вопрос. 1. Будет ли мешать проведению этой реакции наличие в молекуле активного атома галогена?

Обсуждение. Следует заметить, что ацилоны, дифениламин и другие ароматические амины, а также α -нафтол и некоторые другие фенолы также дают положительную реакцию с реактивом Толленса. α -Алкокси- и α -диалкиламинокетоны также восстанавливают аммиачный раствор нитрата серебра. Кроме того, положительную реакцию дает стабильный гидрат трифторацетальдегида.

Часто в результате этой реакции на внутренних стенках пробирки осаждается гладкая пленка металлического серебра, обладающая зеркальным блеском. Потому эту реакцию часто называют реакцией «серебряного зеркала». Однако в некоторых случаях, особенно если стеклянные стенки пробирки недостаточно чисты, серебро выделяется только в виде комковатого осадка серого или черного цвета.

Реакция является автокаталитической: она ускоряется образующимся металлическим серебром и часто имеет индукционный период, длящийся несколько минут.

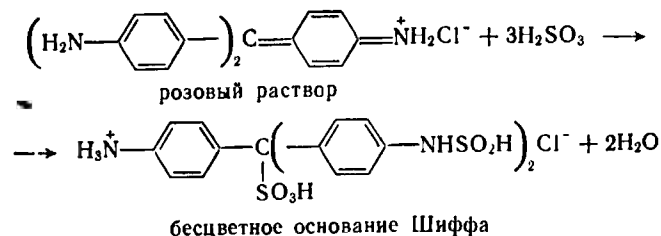
Опыт 12. Реакция с фуксинсернистой кислотой

К 2 мл фуксинсернистой кислоты в пробирке добавляют 1 каплю маслянистого альдегида, осторожно встряхивают пробирку и наблюдают за изменением окраски реактива в течение 3–4 мин. Повторите эту реакцию с бензальдегидом, раствором формальдегида, ацетофеноном и ацетоном.

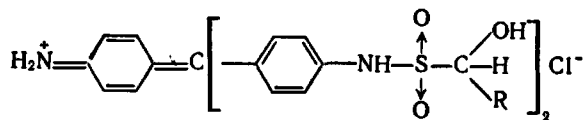
Для успешного проведения этой реакции реактив нельзя нагревать, а испытуемый раствор не должен быть щелочным. В тех случаях, когда эту пробу проводят с неизвестным веществом, предварительно нужно в тех же условиях провести для сравнения реакцию с каким-либо известным альдегидом.

Реактив. Растворяют 0,5 г чистого фуксина (гидрохлорида *пара*-розоанилина) в 500 мл дистиллированной воды; полученный раствор фильтруют. Насыщают 500 мл дистиллированной воды сернистым газом и смешивают ее с профильтрованным раствором фуксина. Смесь оставляют стоять в течение ночи. Эта практически бесцветная смесь представляет собой очень чувствительный реактив на альдегиды.

Обсуждение. Фуксин — розовый трифенилметановый краситель, дающий с сернистой кислотой бесцветную лейкосульфоновую кислоту. По-видимому, при этом происходит 1,6-присоединение сернистой кислоты к хиноидному ядру красителя.



Эта лейкосульфоновая кислота нестабильна и при взаимодействии с альдегидом теряет сернистую кислоту, образуя пурпурно-фиолетовый краситель:

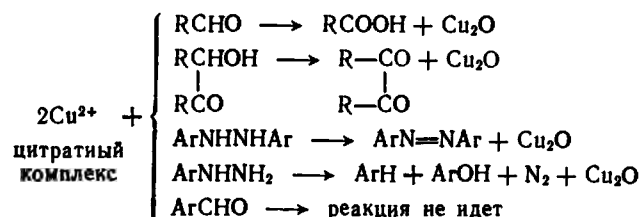


пурпурно-фиолетовый раствор

Важно отметить, что цвет этого красителя отличается от цвета исходного фуксин. Вместо светло-розовой окраски он имеет темно-голубой цвет, граничащий с фиолетовым или пурпурным. Некоторые кетоны и непредельные соединения реагируют с сернистой кислотой, восстанавливая розовую окраску, характерную для исходного фуксин. Поэтому появление светло-розового окрашивания не следует рассматривать как положительную пробу на альдегиды. Тот факт, что некоторые соединения вызывают появление розового окрашивания, свойственного фуксину, может быть положен в основу соответствующей качественной реакции. Так, имеются сведения о том, что в присутствии специально приготовленного реактива при проведении реакции в течение 1 ч альдозы дают розовое окрашивание, а кетозы и дисахариды (кроме мальтозы) его не дают. Эту модификацию реакции Шиффа следует использовать с осторожностью, так как при встряхивании на воздухе с этим реактивом многие органические соединения дают розовое окрашивание. Другие вещества, например α,β -непредельные кетоны, взаимодействуют с сернистой кислотой и тем самым сдвигают влево равновесие первой из приведенных выше реакций.

Опыт 13. Реакция с раствором Бенедикта

Для соединений, не содержащих серу:



К раствору или суспензии 0,2 г изучаемого соединения в 5 мл воды добавляют 5 мл раствора Бенедикта и замечают цвет осадка (желтый или желто-зеленый). Затем нагревают смесь до кипения и отмечают, образуется ли осадок, и если он образуется, то какого он цвета. Проведите эту реакцию с *n*-масляным альдегидом, ацетоним, бензониом, глюкозой, сахарозой, глицерином, бутанол-2, ацетоном и фенилгидразином.

К раствору 0,2 г сахарозы в 5 мл воды прибавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты. Раствор кипятят 1 мин, затем его охлаждают, нейтрализуют кислоту разбавленным раствором гидроксида натрия и действуют реактивом Бенедикта. Объясните полученные результаты.

Реактив Бенедикта получают путем растворения в дистиллированной воде 17,3 г гидратированного сульфата меди (кристаллического), 173 г цитрата натрия и 100 г карбоната натрия (безводного). Цитрат и карбонат растворяют при нагревании в 800 мл воды. После этого доводят общий объем раствора до 850 мл. Сульфат меди растворяют в 100 мл воды. Полученный раствор медленню при перемешивании приливают к раствору цитрата и карбоната. Добавляя воду, доводят общий объем смеси до 1 л.

Обсуждение. Реактив Бенедикта содержит медь в форме комплексного аниона и действует как селективный окисляющий агент. Он был предложен для восстановления сахаров вместо сильнощелочной фелинговой жидкости. С помощью этого реагента можно определять 0,01 % глюкозы в воде. Цвет осадка должен быть красным, желтым или желто-зеленым в зависимости от природы и количества присутствующего восстановителя.

Реактив Бенедикта восстанавливает α -оксальдегиды, α -оксикетоны и α -кетальдегиды. Простые ароматические альдегиды этим реактивом не окисляются так же, как и молекулы, содержащие только спиртовую группу (первичные, вторичные или третичные спирты или гликоли) или только кетогруппу.

Этот реактив окисляет также производные гидразина, например фенилгидразин и гидразобезол. Реактив Бенедикта восстанавливается также и другими соединениями, способными к легкому окислению, например, такими, как фенилгидроксиламин, аминофенолы и подобные им реактивы, применяемые в качестве фотграфических проявителей.

Меркаптаны (тиолы) мешают проведению реакции с реактивом Бенедикта. Применение этой пробы для определения $-\text{SH}$ -групп описано ниже (опыт 296).

В книге Чероинса, Энтрикина и Ходнетта приведены дополнительные пробы на карбонильные соединения с 3,5-динитробензойной кислотой (с. 393), *N*-оксипензолсульфонамидом* (с. 394) и 2-гидразинобензотиазолом (с. 396).

Инфракрасные спектры простых альдегидов приведены на рис. 6.3, А. Для группы $-\text{CH}=\text{O}$ характерны сильная полоса поглощения при 1725 см^{-1} (5,80 мкм), соответствующая группе $\text{C}=\text{O}$, и две полосы при 2800 и 2700 см^{-1} (3,57 и 3,70 мкм), обусловленные связями $\text{C}-\text{H}$. Спектр, приведенный на рис. 6.3, А, следует сравнить со спектром на рис. 6.3, Б, где полоса при 1660 см^{-1} (6,02 мкм) относится к дважды сопряженной карбонильной группе. Такое уменьшение частоты (увеличение длины волны) является типичным результатом сопряжения карбонильной группы с π -электронной системой.

На рис. 6.3, В представлен ИК-спектр простого кетона. Сопряжение кетонной карбонильной группы с π -электронной системой

* Этот реактив называют также бензолсульфонидоксамовой кислотой, или кислотой Пилоти.

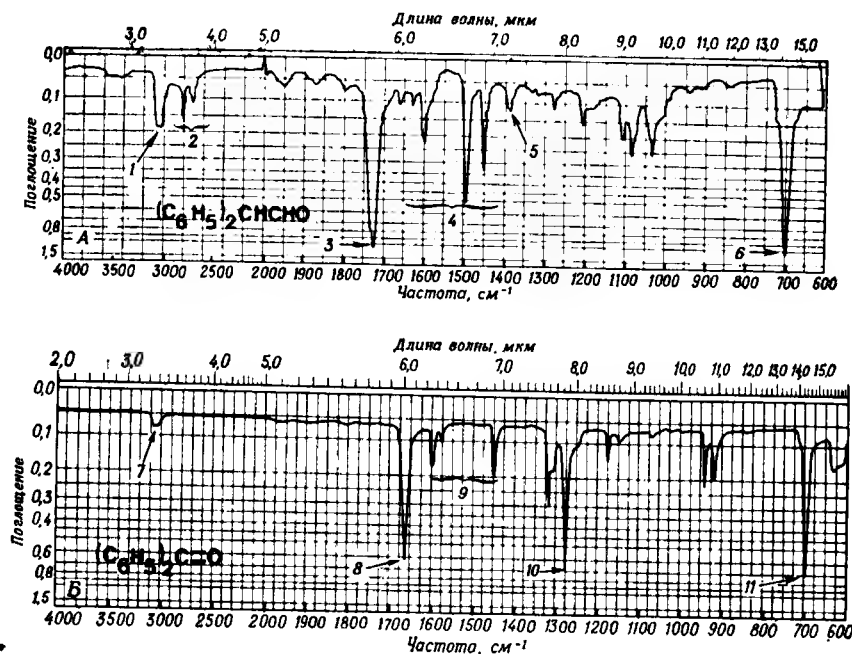


Рис. 6.3. Инфракрасный спектр дифенилацетальдегида (А), бензофенона (В) и ацетона (В).

А—раствор в четыреххлористом углероде в парных кюветах. Валентные колебания С—Н: 1—3050 см^{-1} (3,28 мкм), $\nu_{\text{C—H}}$, ароматические; 2—2800 см^{-1} (3,57 мкм), 2700 см^{-1} (3,70 мкм), $\nu_{\text{C—H}}$, альдегидный дублет за счет резонанса Ферми с обертоном полосы 1380 см^{-1} . Валентные колебания С=О: 3—1725 см^{-1} (5,83 мкм), $\nu_{\text{C=O}}$. Валентные колебания С=C: 4—1600 см^{-1} (6,25 мкм), 1490 см^{-1} (7,15 мкм), 1450 см^{-1} (6,90 мкм), $\nu_{\text{C=C}}$. Деформационные колебания (C=O)—Н: 5—1380 см^{-1} (7,25 мкм), $\delta_{\text{альд}}$. Деформационные колебания С=C неплоские: 6—700 см^{-1} (14,3 мкм), неплоские деформационные колебания С=C. Б—2%-ный раствор в четыреххлористом углероде. Валентные колебания С—Н: 7—3050 см^{-1} (3,28 мкм), $\nu_{\text{C—H}}$, ароматические. Валентные колебания С=О: 8—1660 см^{-1} (6,02 мкм), $\nu_{\text{C=O}}$, сопр. Валентные колебания С=C: 9—1600 см^{-1} (6,25 мкм), 1450 см^{-1} (6,90 мкм), $\nu_{\text{C=C}}$. Валентные колебания С—(C=O)—О: 10—1275 см^{-1} (7,85 мкм). Деформационные колебания С=C: 11—700 см^{-1} (14,3 мкм). В—ацетон в чистом виде $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, мол. масса 58,08, т. кип. 56,5 °С, т. пл. -94 °С, n_D^{20} 1,3591, получен от фирмы United States Testing Co., Inc., капиллярная кювета, измерено на приборе Perkin-Elmer 521 (© Sadiles Research Laboratories, Inc., Philadelphia, Pa., 1966). Валентные колебания С—Н: 12—3005 см^{-1} (3,33 мкм), 2960 см^{-1} (3,38 мкм), 2920 см^{-1} (3,42 мкм), ν_{CH_3} , асимм. ν_{CH_3} , симм. δ_{CH_3} соответственно. Валентные колебания С=О: 13—1715 см^{-1} (5,83 мкм), $\nu_{\text{C=O}}$. Деформационные колебания С—Н: 14—1420 см^{-1} (7,04 мкм), $\delta_{\text{асимм}}$ CH_3 -группы CH_3CO : 15—1363 см^{-1} (7,33 мкм), $\delta_{\text{симм}}$ CH_3 -группы CH_3CO : 16—1220 см^{-1} (8,20 мкм), валентные и деформационные колебания С—C(=O)—С.

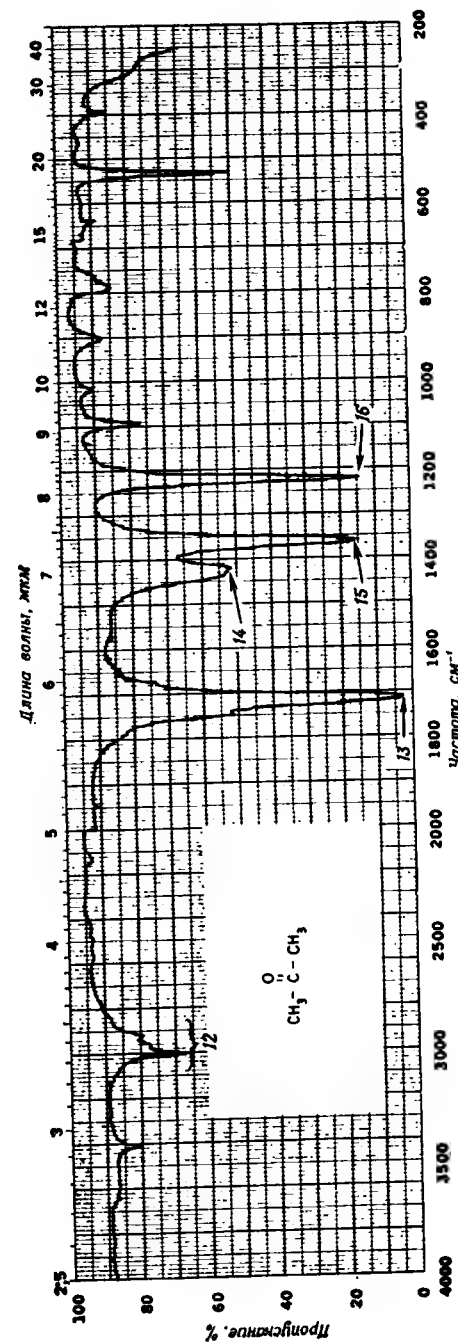


Рис. 6.3, В.

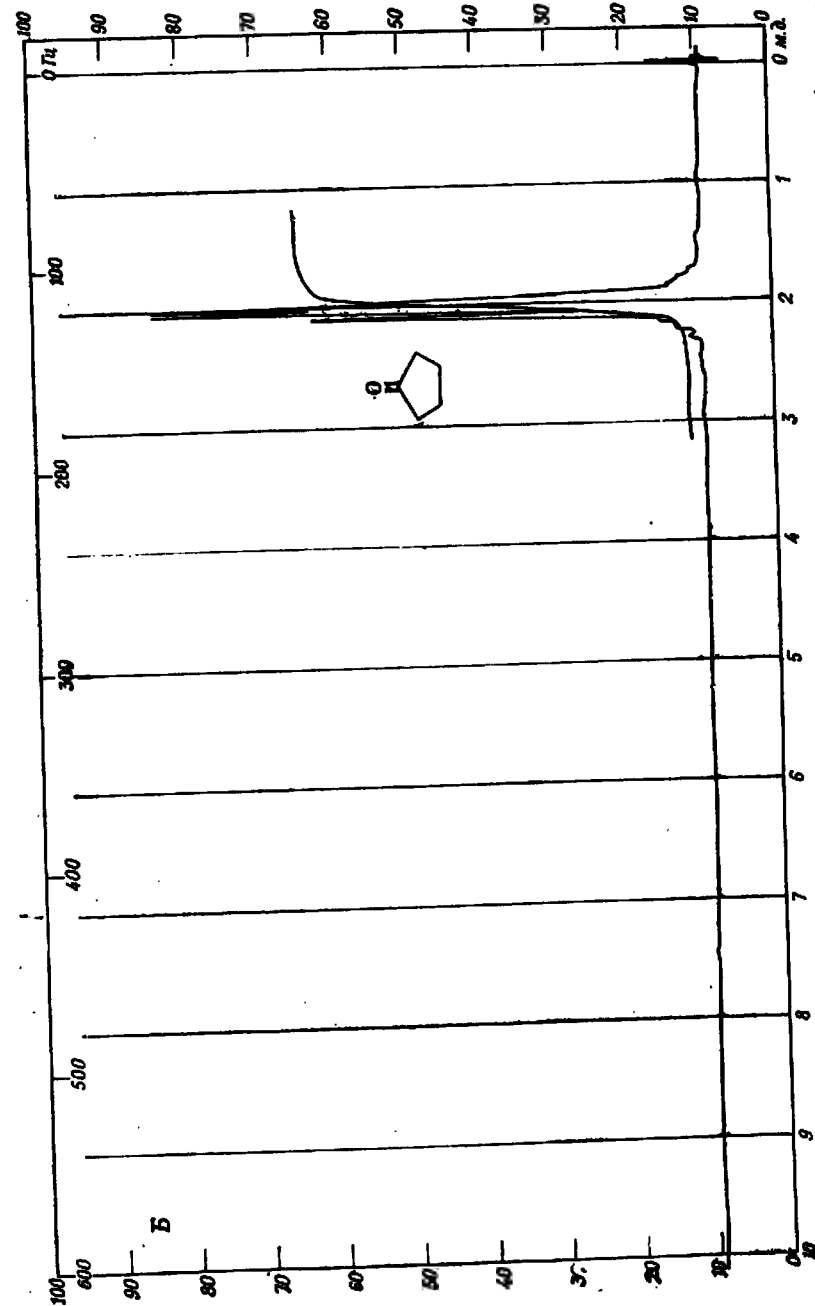
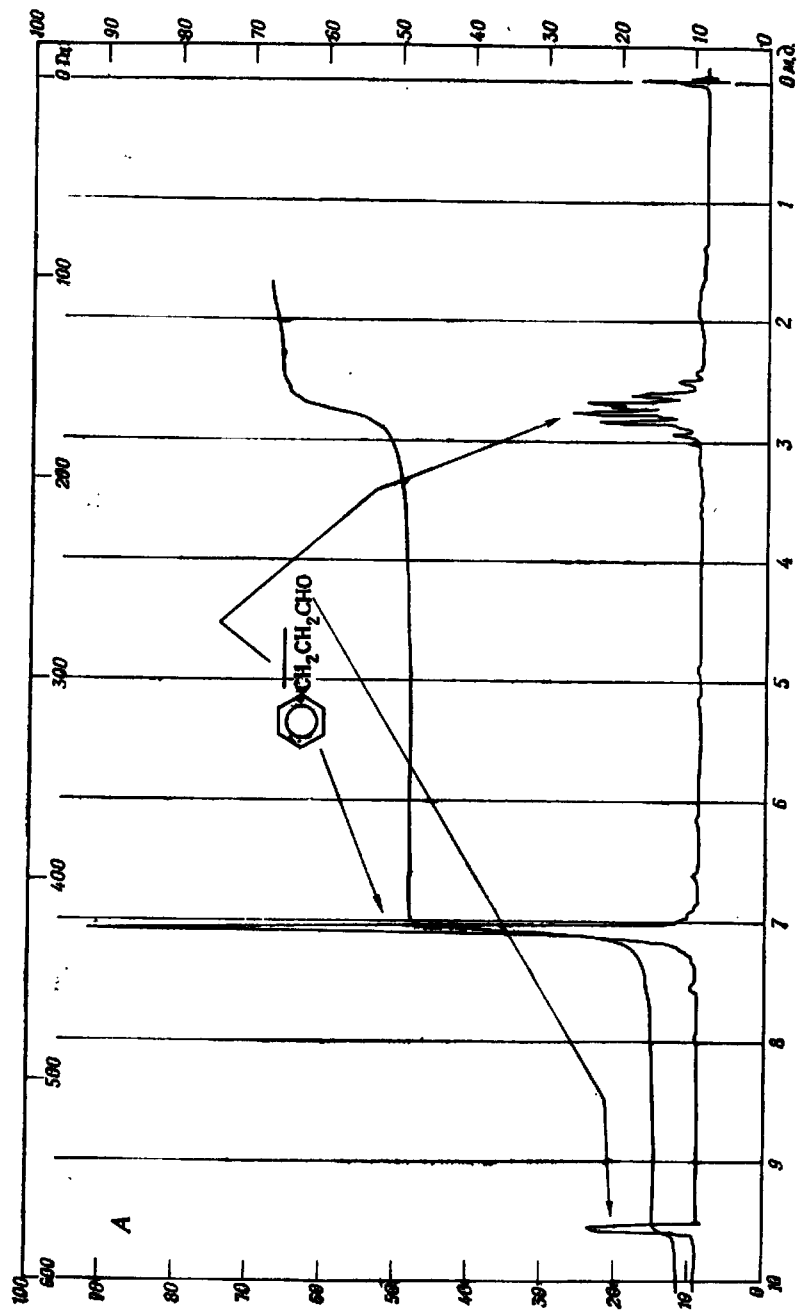


Рис. 6.4. Спектр протонного магнитного резонанса дигидрокоричного альдегида (A; другие названия: α -фенилпропионовый альдегид или 3-фенилпропаналь) в циклопентаноне (B) (60 МГц, растворитель CDCl_3).

приводит к такому же сдвигу положения карбонильной полосы, как и в рассмотренном выше случае (рис. 6.3, А и Б).

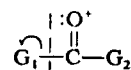
Поглощение циклических кетонов в значительной степени зависит от величины цикла. В малых циклах карбонильная группа более напряжена и поэтому поглощает при больших частотах: циклогексанон при 1715 см^{-1} (5,83 мкм), цикlopentanон при 1740 см^{-1} (5,75 мкм), а циклобутанон при 1780 см^{-1} (5,62 мкм).

На рис. 6.4, А представлен ПМР-спектр простого альдегида. Интересно сравнить положение сильно дезэкранированного протона альдегидной группы в области низких частот на рис. 6.4, А с сигналами ПМР-спектра простого кетона в области высоких частот на рис. 6.4, Б. Кроме того, следует обратить внимание на малую величину взаимодействия ($J = 2\text{—}3\text{ Гц}$, не разрешенное на рис. 6.4, А) между вицинальными протонами в том случае, когда один из них связан с sp^2 -гибридизованным атомом, а другой — с sp^3 -гибридизованным атомом углерода. Такая малая величина вицинального взаимодействия резко отличается от обычно наблюдающейся величины, которая характерна для вицинальных протонов, находящихся у двух sp^3 -гибридизованных атомов углерода, и приблизительно равна 7 Гц.

При распаде альдегидов и кетонов в масс-спектрометре часто образуются следующие фрагменты, полезные для идентификации:

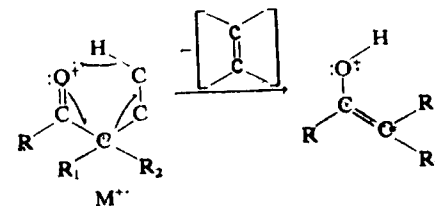
Фрагмент	Масса	Источник
RCO^+	$\text{R} + 28$	Расщепление связей $\text{R—COR}'$ или R—CHO
ArCO^+	$\text{Ar} + 28$	Расщепление связей $\text{Ar—COR}'$ или Ar—CHO
$\text{R—C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CR}_1\text{R}_2 \end{smallmatrix}$	$41 + \text{R} + \text{R}_1 + \text{R}_2$	Расщепление Мак-Лафферти
$(\text{CHO})^+$	29	Расщепление связи R—CHO (только для альдегидов)

За исключением фрагментов, образующихся при расщеплении Мак-Лафферти, все остальные фрагменты образуются при разрыве связей, соединяющих их с карбонильной группой:



При отрыве фрагмента G_1 образуется заряженный фрагмент G_2CO^+ . Способность различных групп стабилизировать заряд и вследствие этого давать большой пик фрагментного иона возрастает в ряду $\text{Ar} > \text{R} > \text{H}$. Так, ацетофенон дает очень большой

пик с $m/e = 105$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$) и очень маленький пик с $m/e = 43$, соответствующий CH_3CO^+ . Расщепление по Мак-Лафферти включает перегруппировку и перенос протона, который должен для этого находиться в γ -положении.

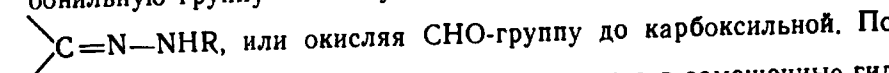


Действительно, те системы, которые содержат карбонильную группу и водород в γ -положении и обладают достаточной гибкостью для образования шестичленного цикла, могут претерпевать перегруппировку Мак-Лафферти.

Хотя пик, соответствующий CHO^+ ($m/e = 29$), обычно мал, он оказывается очень полезным для идентификации альдегида.

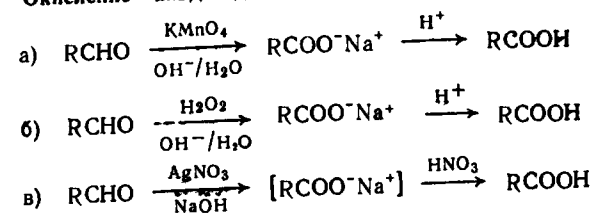
Очень часто для характеристики карбонильного соединения полезно использовать ультрафиолетовую (УФ) спектрометрию. Информация, полученная из УФ-спектров, оказывается полезной при изучении дисперсии оптического вращения, при выборе длин волн для фотохимических превращений карбонильного соединения и для установления структурных деталей α,β -непредельных карбонильных соединений (правило Вудворда — Физера). Особенно полезны УФ-спектры в тех случаях, когда карбонильная группа сопряжена с двойной связью или с ароматическим кольцом. Обсуждение этих вопросов можно найти в гл. 8.

Производные альдегидов обычно получают, превращая карбонильную группу в какую-либо другую функцию, например



добным же образом кетоны можно превращать в замещенные гидразоны или оксимы. Альдегиды и кетоны можно восстанавливать до первичных и вторичных спиртов соответственно, которые затем можно идентифицировать, получая производные, как описано разд. 6.1.

Методика 6. Окисление альдегидов до соответствующих кислот



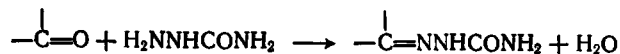
а) Перманганатный метод. К раствору или суспензии 1 г альдегида в 10—20 мл воды добавляют несколько капель 10%-ного раствора гидроксида натрия, затем при энергичном встряхивании прибавляют такое количество насыщенного раствора перманганата калия, чтобы появилась пурпурная окраска. Смесь подкисляют разбавленной серной кислотой и добавляют раствор бисульфита натрия до тех пор, пока не исчезнет перманганат калия и диоксид марганца не превратится в сульфат марганца, о чем можно судить по исчезновению пурпурной окраски. Образовавшуюся кислоту отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из смеси ацетона и воды. Если кислота не выделяется, ее можно экстрагировать хлороформом или эфиром.

б) Окисление пероксидом водорода. В колбу емкостью 500 мл помещают 20 мл 5%-ного раствора гидроксида натрия и 30 мл 3%-ного раствора пероксида водорода. Смесь нагревают до 65—70°C и прибавляют 1 г альдегида. Раствор встряхивают и нагревают при 65°C 15 мин. Если альдегид не растворяется, то добавляют несколько миллилитров этанола. Для окончания реакции добавляют еще 10 мл пероксида водорода и дополнительно нагревают 10 мин. Раствор подкисляют до кислой реакции по конго красному. Образовавшуюся кислоту отделяют фильтрованием.

Если полученная кислота растворима в воде, то лучше всего нейтрализовать раствор по фенолфталеину и упарить его досуха. Полученную таким образом натриевую соль превращают в подходящее производное по методикам 33, 34 или 39.

в) Окисление одновалентным серебром*. В стакане емкостью 50 мл растворяют 3,4 г нитрата серебра в 10 мл дистиллированной воды. При сильном перемешивании добавляют по каплям 10%-ный раствор гидроксида натрия до тех пор, пока не прекратится выделение осадка оксида серебра (примерно 4 мл). Продолжая перемешивание, добавляют 1 г альдегида и дополнительно 5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. В результате окисления реакционная смесь обычно разогревается и оксид серебра превращается в металлическое серебро. После перемешивания в течение 10—15 мин выпавший осадок серебра и не вошедший в реакцию оксид серебра отфильтровывают. Фильтрат подкисляют разбавленной азотной кислотой (20%-ной) и охлаждают раствор на ледяной бане. Выделившуюся твердую кислоту собирают на фильтре, высушивают и определяют температуру плавления. В случае необходимости ее можно перекристаллизовать из небольшого количества горячей воды или из смеси равных объемов воды и пропанола-2. Если кислота настолько растворима в воде, что не выпадает при подкислении, то ее можно выделить, упаривая водный слой и экстрагируя его хлороформом или эфиром.

Методика 7. Получение семикарбазонов

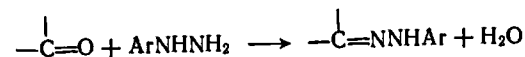


а) Для водорастворимых соединений. В пробирке растворяют 1 мл альдегида или кетона, 1 г гидрохлорида семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия в 10 мл воды. Смесь сильно встряхивают, пробирку ставят в стакан с кипящей водой и дают остыть. Затем пробирку помещают в стакан со льдом и трут о стенки пробирки стеклянной палочкой. Кристаллы семикарбазида отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из воды или 25—50%-ного водного раствора этанола.

б) Для нерастворимых в воде соединений. В 10 мл этанола растворяют 1 мл альдегида или кетона и прибавляют воду до получения раствора. Муть уstra-

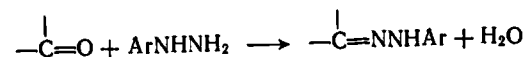
няют, добавляя несколько капель спирта. После этого прибавляют 1 г гидрохлорида семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия. Далее проводят опыт, как описано в пункте «а».

Методика 8. Получение л-нитрофенилгидразонов



Смесь 0,5 г л-нитрофенилгидразина, 0,5 г альдегида или кетона и 10—15 мл этанола нагревают до кипения и прибавляют 1 каплю ледяной уксусной кислоты. В течение нескольких минут смеси не дают остыть, а затем, если это необходимо, добавляют спирт до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Смесь охлаждают и выделившийся л-нитрофенилгидразон собирают на фильтре. Полученный продукт может быть перекристаллизован из небольшого количества этанола. Если производное не выделяется из раствора при охлаждении, то смесь нагревают до кипения, прибавляют воду до помутнения раствора и затем добавляют 1—2 капли спирта, чтобы раствор вновь стал прозрачным. Выпавший при охлаждении гидразон перекристаллизовывают из водного этанола.

Методика 9. Получение 2,4-динитрофенилгидразонов



Для приготовления раствора 2,4-динитрофенилгидразина в конической колбе емкостью 25 мл смешивают 0,4 г 2,4-динитрофенилгидразина и 2 мл концентрированной серной кислоты. Затем по каплям прибавляют около 3 мл воды, вращая или встряхивая колбу, пока не закончится растворение. К еще теплomu раствору приливают 10 мл 95%-ного этанола.

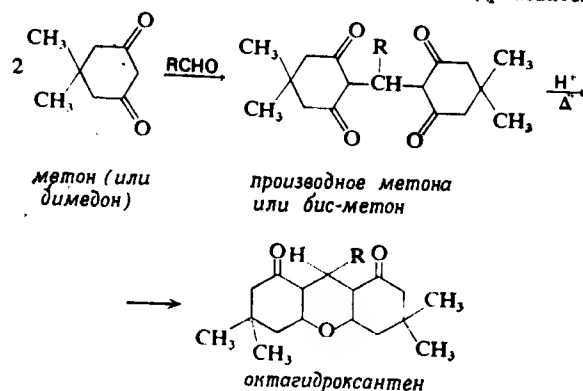
Раствор карбонильного соединения в спирте готовят, растворяя 0,5 г вещества в 20 мл 95%-ного этанола. К этому раствору прибавляют свежеприготовленный раствор 2,4-динитрофенилгидразина и смесь оставляют стоять при комнатной температуре. Обычно уже через 5—10 мин начинают выпадать кристаллы 2,4-динитрофенилгидразона. Если осадок не образуется, то смесь оставляют стоять на ночь.

Перекристаллизацию проводят чаще всего следующим образом. Смесь 2,4-динитрофенилгидразона с 30 мл 95%-ного этанола нагревают на кипящей водяной бане. Если растворение произойдет сразу, то постепенно прибавляют воду, пока не появится муть или пока не будет добавлено 5 мл воды (не больше). Если динитрофенилгидразон не растворяется, то к горячей смеси медленно добавляют этилацетат до тех пор, пока не будет достигнуто полное растворение. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и оставляют стоять при комнатной температуре до тех пор, пока кристаллизация не закончится (около 12 ч).

Реакцию в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглиме) проводят с раствором 4 г 2,4-динитрофенилгидразина в 120 мл диглима при нагревании. Раствор оставляют при комнатной температуре на несколько дней. К 5 мл этого раствора прибавляют при комнатной температуре 0,1 г карбонильного соединения в 1 мл 95%-ного этанола или в 1 мл диметилового эфира диэтиленгликоля. После этого смесь подкисляют тремя каплями концентрированной соляной кислоты. Если гидразон не выпадает немедленно, то разбавляют раствор водой и оставляют стоять.

* Thomason S. C., Kubler D. G., J. Chem. Educ., 45, 546 (1968). Эти авторы описывают применение оксидов одновалентного и двухвалентного серебра.

Методика 10. Получение производных димедона и октагидроксантенов

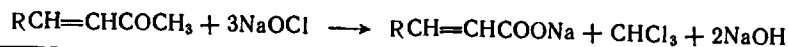


а) Продукты конденсации альдегида с двумя молекулами димедона. В случае алифатических альдегидов на 0,1 г альдегида в 50%-ном этаноле берут 0,1 г димедона*, если же альдегид ароматический, то достаточно 0,3 г димедона. Прибавляют одну каплю пиперидина и смесь осторожно кипятят в течение 5 мин. Если по истечении этого времени горячий раствор остается прозрачным, то прибавляют по каплям воду до помутнения раствора. Затем смесь быстро охлаждают, выпавшее производное отделяют фильтрованием, промывают его 2 мл холодного 50%-ного этанола и перекристаллизовывают из смеси метанола и воды.

б) Циклизация с образованием замещенных октагидроксантенов. Если желательно получить другое димедоновое производное, кроме описанного выше, то полученный по способу «а» продукт можно превратить в замещенный октагидроксантен, для чего 0,1 г его кипятят в 3—6 мл 80%-ного этанола, к которому добавлена одна капля концентрированной соляной кислоты. Циклизация заканчивается за 5 мин, после чего к раствору добавляют воду до помутнения. Смесь охлаждают и выпадающий замещенный ксантен отфильтровывают. Обычно он представляет собой достаточно чистый продукт, однако при необходимости его можно перекристаллизовать из водного метанола.

Кетоны. Реагенты на карбонильную группу, описанные выше, могут быть использованы также для получения твердых производных кетонов. Кетоны низкой молекулярной массы можно охарактеризовать путем получения 2,4-динитрофенилгидразонов (методика 9), *п*-нитрофенилгидразонов (методика 8) или семикарбазонов (методика 7). Для кетонов высокой молекулярной массы больше подходит получение гидразонов, феилгидразонов (опыт 8) и оксимов (методика 11).

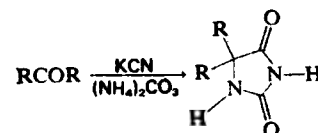
Метилкетоны можно селективно окислять гипохлоритом натрия**. Этот реагент особенно удобен для окисления непредельных кетонов, так как обычные окислители могут затрагивать двойную связь.



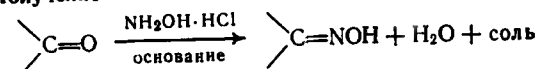
* Название «димедон» — сокращение от диметилциклогександион.

** Van Arendonk A. M., Cuperly M. E., J. Am. Chem. Soc., 53, 3184 (1931); Hurd C. D., Thomas C. L., ibid., 55, 1646 (1933).

В качестве производных, особенно для кетозэфиров*, можно рекомендовать гидантоины, образующиеся при нагревании карбонильного соединения со смесью цианида калия или натрия и карбоната аммония.



Методика 11. Получение оксимов



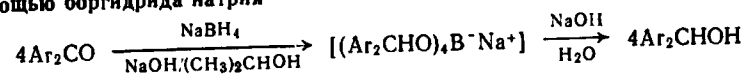
а) **Пиридинный метод.** Смесь 1 г альдегида или кетона, 1 г гидрохлорида гидроксилана, 5 мл пиридина и 5 мл абсолютного этанола нагревают 2 ч на кипящей водяной бане с обратным холодильником. Растворители удаляют выпариванием в токе воздуха под тягой. Остаток тщательно растирают с 5 мл холодной воды и фильтруют. Оксим перекристаллизовывают из метанола, этанола или из смеси этанола и воды.

б) Около 0,5 г гидрохлорида гидроксилана растворяют в 3 мл воды, к раствору прибавляют 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и 0,2 г альдегида или кетона. Если карбонильное соединение нерастворимо в воде, то в смесь добавляют такое количество этанола, чтобы раствор стал прозрачным. Смесь нагревают 10 мин на кипящей водяной бане и затем охлаждают льдом. Чтобы ускорить кристаллизацию, трут стенки колбы стеклянной палочкой. Иногда выделению оксима способствует прибавление нескольких миллилитров дистиллированной воды. Продукт может быть перекристаллизован из воды или из разбавленного этанола.

Некоторые циклические кетоны, например камфора, требуют применения избытка щелочи и более длительного нагревания. Если кетон не образует оксима по одному из описанных выше способов, то 1 г этого кетона следует обработать 1 г гидрохлорида гидроксилана, 4 г гидроксида калия и 20 мл 95%-ного этанола. Смесь кипятят с обратным холодильником 2 ч и выливают в 150 мл воды. Суспензию перемешивают и оставляют стоять до выделения невошедшего в реакцию исходного кетона. Раствор фильтруют, подкисляют соляной кислотой и оставляют стоять до кристаллизации оксима. Продукт перекристаллизовывают из этанола или из смеси этанола с водой.

Диарилкетоны восстанавливаются боргидридом натрия до диарилкарбиолов. Эта реакция проходит в существенно более мягких условиях, чем восстановление алюмогидридом лития или натрия в спирте.

Методика 11а. Восстановление диарилкетонов до диарилкарбиолов с помощью боргидрида натрия



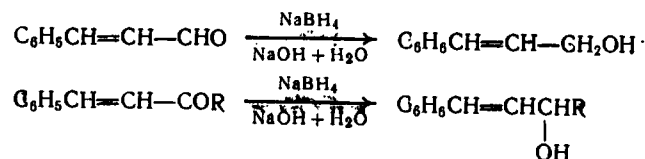
В колбу емкостью 50 мл помещают суспензию 0,4 г боргидрида натрия в 15 мл изопропилового спирта и прибавляют 3 г диарилкетона. Компоненты тщательно смешивают, в колбу вносят несколько кусочков пористого фарфора или

* Henze H. R., Speer R. J., J. Am. Chem. Soc., 64, 522 (1942).

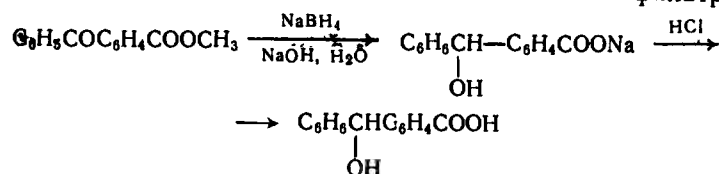
гемзы и закрывают ее обратным холодильником. Смесь кипятят 30 мин на кипящей водяной бане, охлаждают до комнатной температуры и при сильном перемешивании добавляют 20 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Раствор охлаждают до комнатной температуры и экстрагируют тремя порциями метилхлорида. Экстракт сушат, добавив 1 г безводного сульфата магния, метилхлорид отгоняют на водяной бане. Остаток перекристаллизовывают из смеси метанола или пропанола-2 с водой. Кристаллы собирают на фильтре, высушивают и определяют температуру плавления полученного продукта.

Воргидрид натрия в изопропильном спирте селективно восстанавливает карбонильную группу в альдегидах и кетонах. Этот метод удобен для таких кетонов, которые дают при восстановлении твердые спирты. Альдегиды проще идентифицировать, получая их 2,4-динитрофенилгидразоны.

Ввиду того что по этой методике двойные углерод-углеродные связи, даже сопряженные, не восстанавливаются, ее можно использовать в сложных случаях:

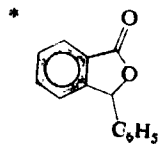


Нитро- и циангруппы, амиды и сложные эфиры в этих условиях не восстанавливаются. Следует, однако, помнить, что амиды и сложные эфиры при кипячении со спиртовым раствором гидроксида натрия гидролизуются. Поэтому щелочной раствор необходимо *подкислять*, прежде чем проводить экстракцию метилхлоридом. Во многих случаях оксикислота (или соответствующий лактон*) выпадает в виде осадка и может быть отфильтрована.

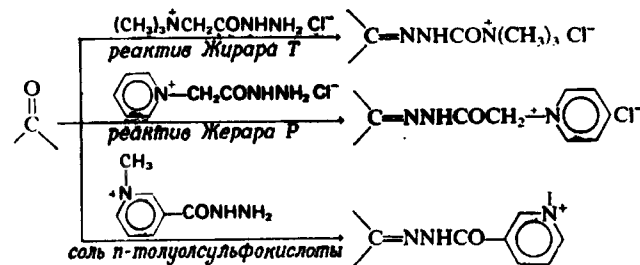


Литература: Brown H. C., Boranes in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1972, Chaps. XII, XIII.

Ряд методов идентификации простых карбонильных соединений приведен в книге Пасто и Джонсона, с. 393. Для получения водорастворимых производных карбонильных соединений можно использовать следующие методы (метод с использованием соли



n-толуолсульфокислоты см. Allen C. F. H., Gates J. W., Jr., J. Org. Chem., 6, 596 (1941):



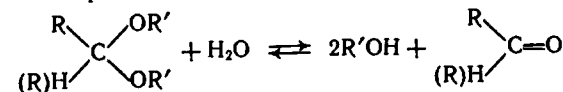
Большую часть реакций, описанных выше, можно провести и в обратном направлении.

6.2.1. Полифункциональные карбонильные соединения*

Методики, приведенные выше, а также те, которые будут рассмотрены в последующих разделах, пригодны для характеристики сахаров и других групп углеводов. С этой целью часто применяют реакцию с иодной кислотой (опыт 5), которая дает хорошие результаты не только с соединениями, содержащими вицинальные карбонильные группы (например, с α -дикетонами), но с равным успехом реагирует с соединениями, содержащими вицинальные гидроксильные группы.

6.2.2. Ацетали и кетали

Ацетали можно идентифицировать на основе сведений о том, какой спирт и какой альдегид или кетон образуются при их гидролизе. Гидролиз проводят нагреванием ацеталей с разбавленными кислотами. При этом происходят следующие реакции:



Низкомолекулярные ацетали легко гидролизуются при их кипячении с обратным холодильником в присутствии 1—2%-ной соляной кислоты в течение 3—5 мин. Ацетали с более высокой молекулярной массой требуют более продолжительного нагревания (30—60 мин). Гидролиз ацеталей, образованных из нерастворимых в воде спиртов и альдегидов или кетонов, протекает легче при использовании в качестве растворителя 50%-ного диоксана.

Выбор тех или иных из приведенных ниже более подробных методик зависит от характера получающихся при гидролизе про-

* Особую группу этого класса соединений составляют углеводы, подробно рассматриваемые в разд. 6.11.

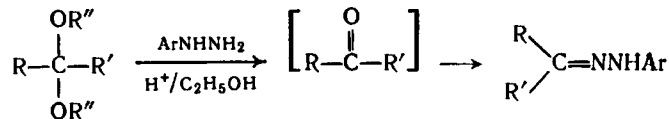
дуктов. Если и спирт, и карбонильное соединение растворимы в воде, то смесь после гидролиза нейтрализуют по лакмусу и делят на две части. Одну часть используют для характеристики альдегида или кетона путем получения подходящего производного. Для этого пригодны семикарбазоны (методика 7), фенилгидразоны (опыт 8) и *n*-нитрофенилгидразоны (методика 8). Другую часть обрабатывают безизоилхлоридом по методу Шоттена — Баумаи (методика 18). При этом спирт превращается в соответствующий алкилбензоат, который выделяют и далее гидролизуют по методике 25а. Полученный спирт идентифицируют одним из методов, описанных в разд. 6.1.

Если какой-то из продуктов гидролиза нерастворим в воде, то сначала выделяют и идентифицируют именно его, а продукт, оставшийся в водном растворе, характеризуют одним из описанных выше методов.

Если же и спирт, и карбонильное соединение нерастворимы в воде, то вначале их отделяют от водного слоя. В том случае, когда один из продуктов представляет собой альдегид или алифатический метилкетон, его можно отделить в форме бисульфитного производного (опыт 9). Иногда для разделения спирта и карбонильного соединения используют фракционную разгонку.

Ацетали и кетали могут содержать представляющие опасность пероксиды, подобные тем, которые часто содержатся в простых эфирах. Необходимо ознакомиться с обсуждением вопроса о таких пероксидах в разд. 6.14.

Пасто и Джонсон (с. 378) рекомендуют получать 2,4-динитрофенилгидразоны альдегидов и кетонов непосредственно из ацеталей или кеталей при действии на них кислого раствора соответствующего гидразина (методика 9):



На рис. 6.5 приведен ИК-спектр типичного ацетала. Ниже перечислены наиболее важные полосы, интенсивность которых зависит от типа колебаний связей С—О:

Область поглощения, см ⁻¹	Валентные колебания связи С—О, мкм
1190—1160	8,40—8,62
1195—1125	8,37—8,89
1098—1063	9,11—9,41
1055—1035	9,48—9,66
1116—1103	8,96—9,02 (только в ацеталах)

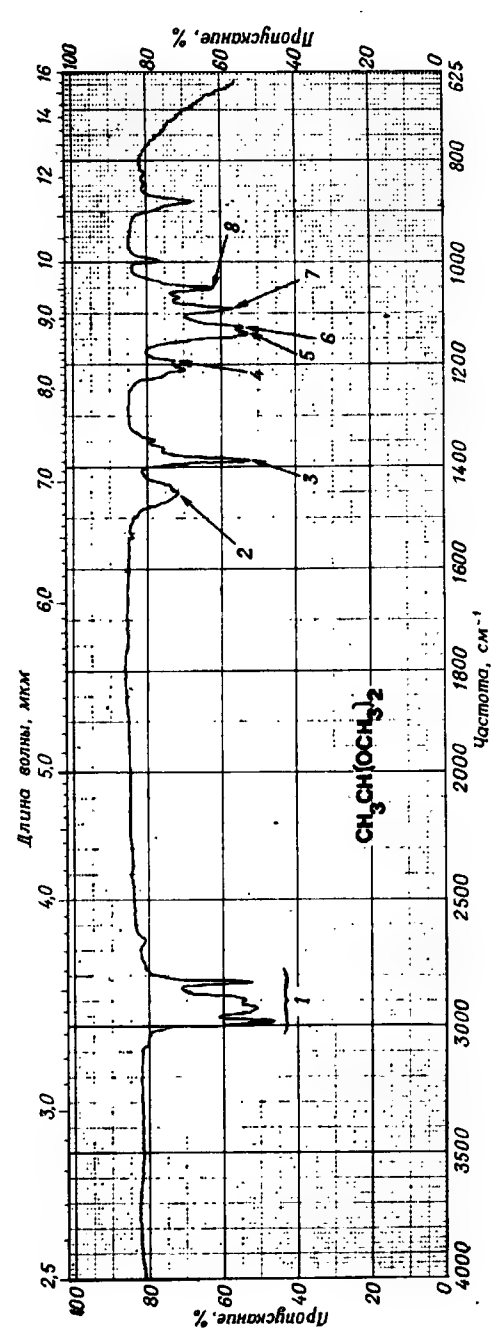


Рис. 6.5. Инфракрасный спектр 1,1-диметоксиэтана (диметилацетала ацетальдегида).

В чистом виде. Валентные колебания С—Н: 1—3000—2800 см⁻¹ (3,33—3,57 мкм); ν_{С—Н} алифатические. Деформационные колебания С—Н: 2—1450 см⁻¹ (6,90 мкм). δ_{асимм} CH₃O: 3—1375 см⁻¹ (7,27 мкм). δ_{симм} CH₃O: 4—1185 см⁻¹ (8,44 мкм); 5—1140 см⁻¹ (8,77 мкм); 6—1128 см⁻¹ (8,87 мкм) (только в ацеталах); 7—1092 см⁻¹ (9,16 мкм); 8—1050 см⁻¹ (9,52 мкм).

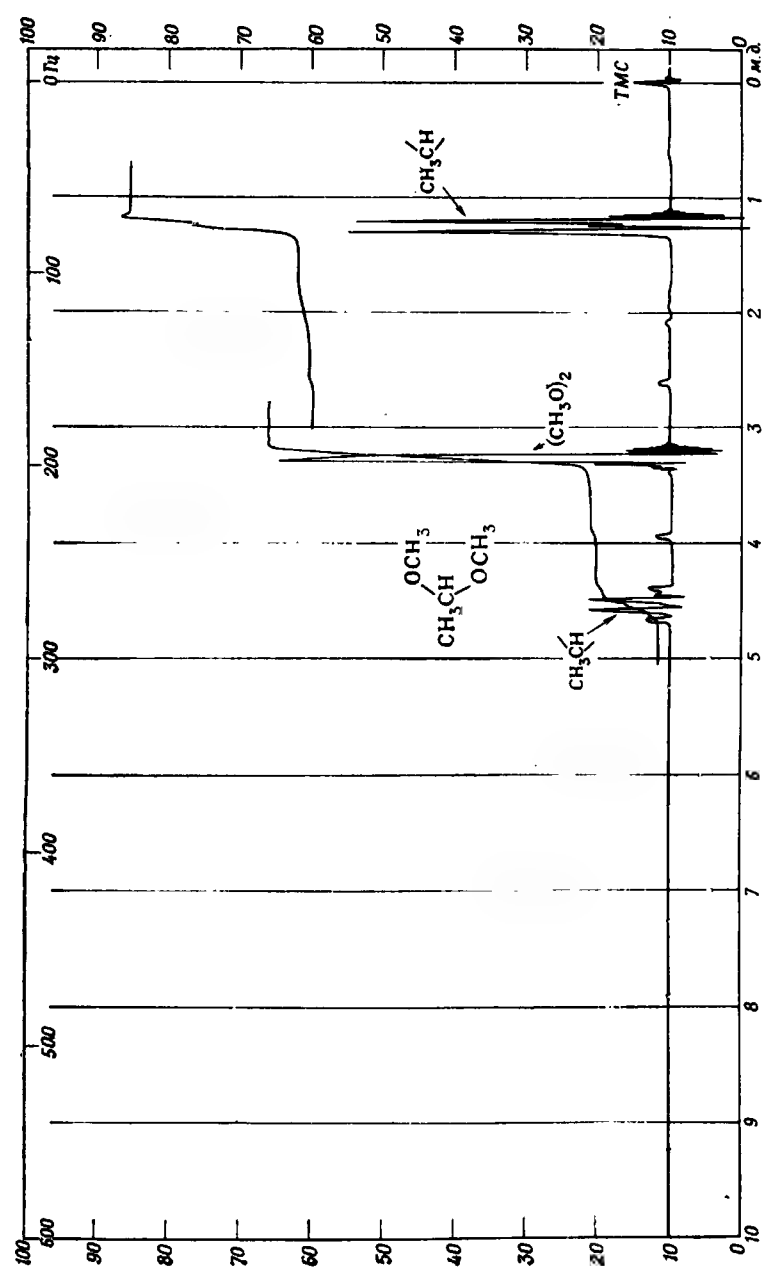


Рис. 6.6. Спектр протонного магнитного резонанса 1,1-диметоксэтана (диметилацетала ацетальдегида) в чистом виде (60 МГц, растворитель CDCl_3).

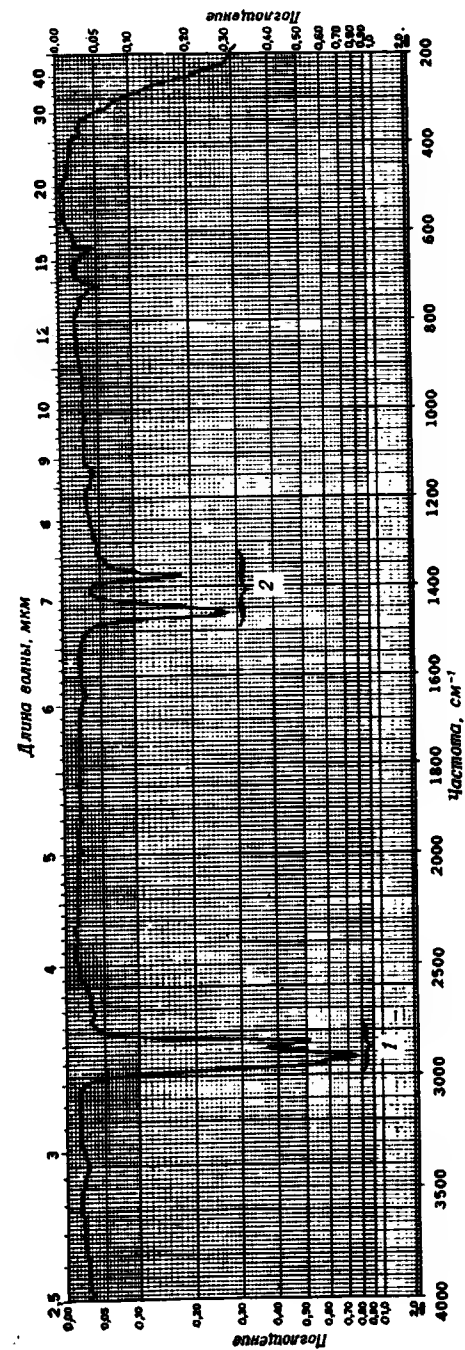


Рис. 6.7. Инфракрасный спектр вазелинового масла (в чистом виде), полученного от фирмы Plough, Inc., и снятый на приборе Perkin-Elmer 521 (© Sadler Research Laboratories, Inc.). Вазелиновое масло (нуфол) состоит из насыщенных углеводородов. Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$: 1—2950, 2920, 2850 cm^{-1} (3,39, 3,42, 3,51 мкм), $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (алканы). Деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$: 2—1460, 1375 cm^{-1} (6,86, 7,28 мкм), $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ (алканы).

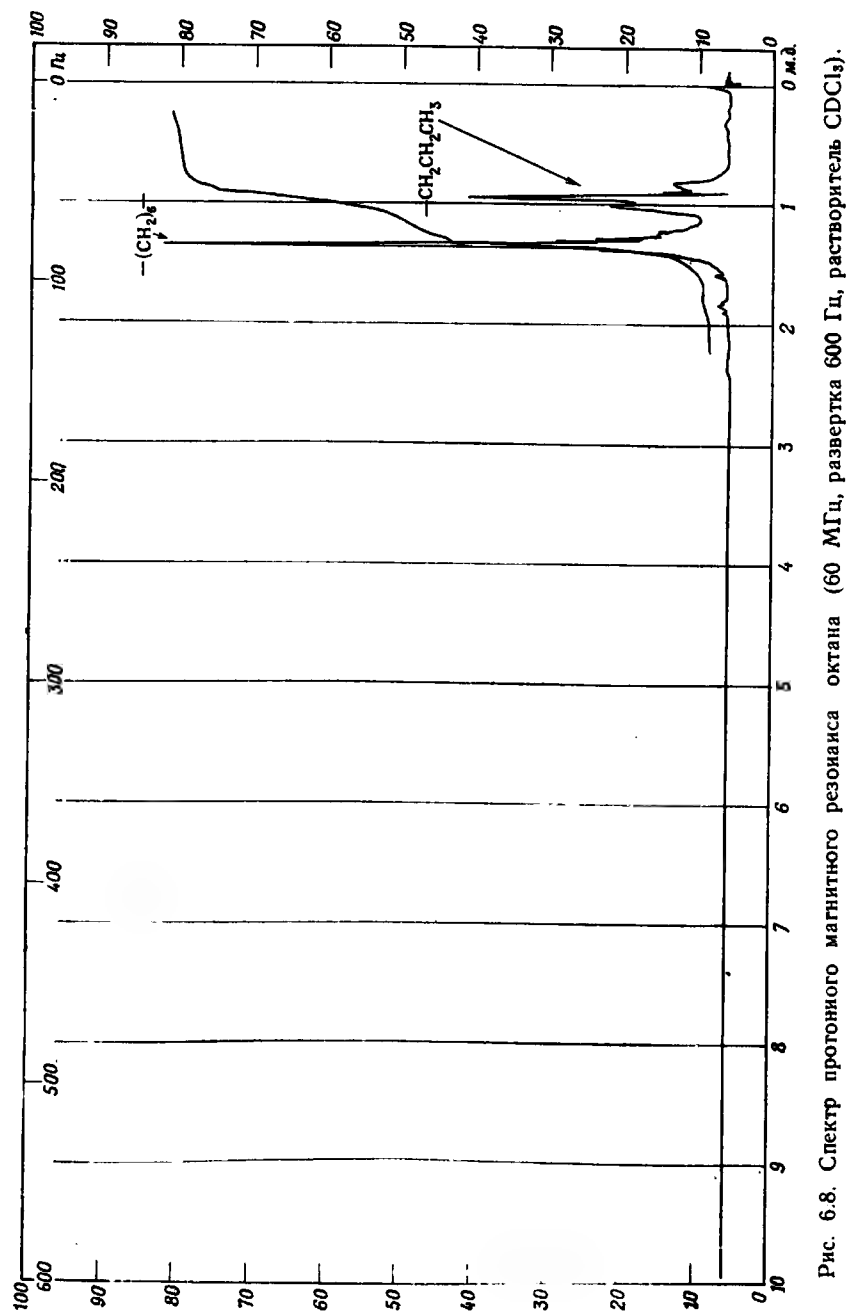


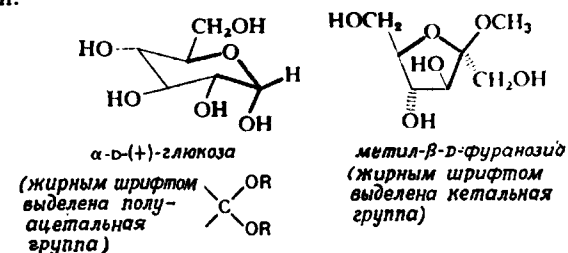
Рис. 6.8. Спектр протонного магнитного резонанса октана (60 МГц, развертка 600 Гц, растворитель CDCl_3).

ПМР-спектр простого ацетала приведен на рис. 6.6. В дальнейшем будет показано, что для этих и различных других функциональных групп во многих случаях приходится иметь дело с интерпретацией спектральных данных, которые относятся к атомам углерода и водорода, связанным с атомами кислорода или расположенным в непосредственной близости от них.

При получении масс-спектров ацетали и кетали распадаются, легче всего отщепляя фрагменты, расположенные рядом с атомами кислорода. Основные правила фрагментации можно установить, рассматривая фрагменты, образующиеся из обычных ацеталей:

Фрагмент из $\text{RCH}(\text{OR}')_2$	Масса	Примечание
$\begin{array}{c} \text{OR}' \\ \diagup \\ \text{RC} \\ \diagdown \\ \text{OR}' \end{array} +$	$44 + \text{R} + 2\text{R}'$	В кеталях легче отщепляется больший радикал R
$[\text{HC}(\text{OR}')_2]^+$	$45 + 2\text{R}'$	Процесс менее важный, чем приведенный выше

Химические реакции, приведенные выше для идентификации ацеталей и кеталей, часто могут быть применены и к углеводам, поскольку последние часто содержат ацетальные или кетальные группировки.



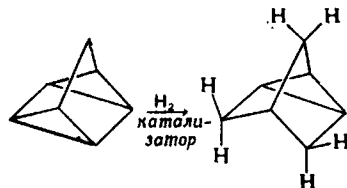
Эти соединения можно охарактеризовать с помощью описанных выше реакций для спиртов и полиоксисоединений. Кроме того, можно использовать реакции на карбонильную группу (разд. 6.2), поскольку в растворах углеводы, являющиеся циклическими ацеталами и циклическими кеталями, могут находиться в равновесии с ациклическими формами, содержащими кетонные или альдегидные группы. Добавление кислоты ускоряет наступление равновесия.

6.3. АЛКАНЫ (ПАРАФИНЫ)

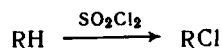
Как правило, для идентификации алканов (углеводородов) не прибегают к химическим методам, так как в обычных условиях проведения качественных реакций эти соединения крайне инертны.

Исключение составляет реакция с сульфурилхлоридом, которая будет рассмотрена ниже. При идентификации углеводородов химии обычно полагаются на физические и спектральные (рис. 6.7 и 6.8) методы. В дополнение к ним могут быть проведены такие исследования, которые покажут, что данное соединение *не относится* к алканам, так как является более реакционно-способным (например, таким способом можно исключить алкены).

Вследствие исключительно высокой инертности насыщенных углеводородов трудно подобрать для них какую-либо реакцию получения производных. Для этой цели удается использовать лишь небольшое число химических реакций, протекающих легче других. Так, например, сильно напряженные циклические алканы можно прогидрировать*:



При действии хлористого сульфурила на углеводороды можно получить алкилхлориды**:



Однако эти методы имеют существенные ограничения. Первый требует строгого соблюдения условий проведения реакций и идентификации образующегося сложного продукта. Второй метод приводит к смеси нескольких веществ (например, с большими выходами образуются продукты многократного замещения). Реакции такого рода, как правило, непригодны для получения производных. Более полезны для идентификации алканов таблицы физических свойств (температур кипения и плавления, n_D , $[\alpha]$ и др.), а также спектры ИК и ЯМР***. При получении масс-спектров фрагментация углеводородов протекает весьма сложным образом, поэтому для расшифровки таких спектров необходима специальная подготовка (гл. 10). Однако некоторые пики, постоянно присутствующие в масс-спектрах углеводородов, могут быть без труда идентифицированы. Разветвление углеродной цепи способствует ее расщеплению. Эти данные позволяют установить структуру изучаемого углеводорода.

* Hall H. K., Jr., Smith C. D., Baldt J. H., J. Am. Chem. Soc., 95, 3197 (1973).

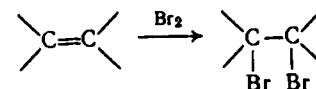
** Markgraf H., J. Chem. Educ., 46, 610 (1969); Adduci J. M., Dayton J. H., Eaton D. C., J. Chem. Educ., 48, 313 (1971).

*** В последние годы достигнуты большие успехи при идентификации углеводородов методом масс-спектрометрии. — Прим. ред.

6.4. АЛКЕНЫ (ОЛЕФИНЫ)

Двойную углерод-углеродную связь в алкенах легко идентифицировать с помощью ИК-спектров (полосы поглощения связей $C=C$ и $C-H$ см. гл. 5) и ЯМР-спектров (химический сдвиг олефиновых протонов см. гл. 5). Наличие двойной связи легко установить и с помощью характерных для нее химических реакций. Описанные ниже весьма характерные для связи $C=C$ химические реакции включают присоединение по двойной связи.

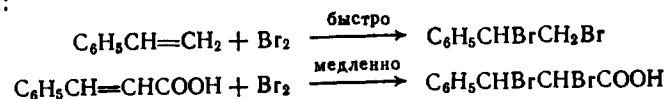
Опыт 14. Реакция с раствором брома в четыреххлористом угле-роде



В этом опыте 0,1 г твердого или 0,2 мл жидкого исследуемого соединения смешивают с 2 мл четыреххлористого углерода. К этой смеси при перемешивании прибавляют по каплям 5%-ный раствор брома в четыреххлористом угле-роде до тех пор, пока не перестанет исчезать окраска брома. Проведите эту реакцию с пентеном-2, гексаном, бензолом, фенолом, муравьиной кислотой, бензальдегидом, этанолом, аллиловым спиртом, ацетофеноном и анилином.

Обсуждение. Этот реагент широко применяют для открытия двойной и тройной связей. Его следует использовать одновременно с реакцией окисления перманганатом калия (опыт 15).

Четыреххлористый углерод — хороший растворитель для брома и многих органических соединений, однако он не растворяет выделяющийся бромистый водород. Поэтому выделение бромистого водорода указывает на то, что происходит реакция замещения, а не присоединения. Применение этого реагента для обнаружения непредельных связей может привести к ошибочным выводам по двум причинам. Во-первых, не все олефиновые соединения способны присоединять бром. Во-вторых, присутствие отрицательно заряженных группировок у атомов углерода двойной связи тормозит его присоединение, а в некоторых случаях даже препятствует этой реакции. Это можно проиллюстрировать следующими примерами:

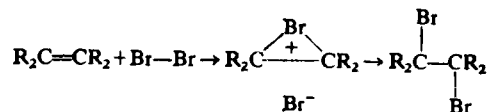


Положительной пробой на присутствие непредельных связей можно считать только исчезновение окраски брома *без выделения* бромистого водорода.

Четыреххлористый углерод представляет собой прекрасный растворитель для проведения качественных реакций, однако для изучения механизма реакций он непригоден, поскольку в неполярных растворителях ход реакций усложняется. В некоторых случаях реакция проходит гетерогенно — на стенках сосуда. Кроме

того, этот процесс очень сильно ускоряется под влиянием следов воды или кислот и ингибируется кислородом. Все это, естественно, затрудняет получение воспроизводимых результатов и зачастую не позволяет правильно истолковать отрицательные результаты качественной реакции.

В полярных растворителях, таких, как вода, метанол или уксусная кислота, реакция протекает как двухстадийный процесс. На первой стадии в результате взаимодействия олефина с бромом образуется бромониевый ион, который на второй стадии взаимодействует с ионом бромида, образуя продукт реакции. Поскольку бромониевый ион раскрывается с обращением конфигурации, то в конечном результате оказывается, что два атома брома присоединились к двойной связи с разных сторон *:



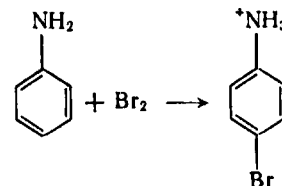
Заместители, стабилизирующие положительно заряженный бромониевый ион, увеличивают скорость реакции, а заместители, дестабилизирующие этот ион, тормозят реакцию. Например, введение алкильной группы к атому углерода, связанному двойной связью, увеличивает скорость реакции присоединения в растворе уксусной кислоты в 30—40 раз.

Исчезновение окраски брома, *сопровождающееся выделением бромистого водорода*, т. е. протекание реакции замещения, характерно для многих соединений. К ним относятся енолы, многие фенолы и соединения, способные к енолизации. Метилкетоны более активны в этой реакции, чем другие кетоны, однако, как это характерно и для других карбоинильных соединений, при их бромировании наблюдается индукционный период. Это связано с тем, что выделяющийся бромистый водород действует как катализатор процесса енолизации.

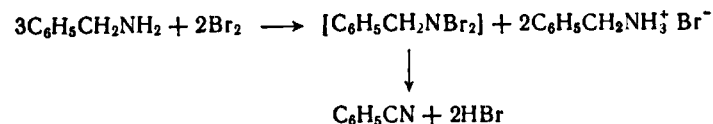
Сложные эфиры простого состава не дают этой реакции. Ацетоуксусный эфир тотчас обесцвечивает раствор, в то время как для реакции с малоновым эфиром может потребоваться более 1 мин. Ряд соединений с активной метиленовой группой, не обесцвечивающих раствор брома при комнатной температуре, быстро реагирует при 70°C. К таким соединениям относятся пропионовый альдегид и циклопентанон. Подобным же образом ведут себя и простые ароматические эфиры. Для реакции бензилцианида даже при 70°C требуется несколько минут.

Ароматические амины представляют собой исключение, так как первый моль образующегося бромистого водорода не выде-

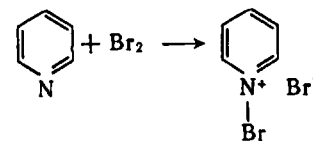
ляется, а реагирует с амином, давая соль. В результате эту реакцию часто рассматривают как простое присоединение.



Необычным соединением является бензиламин, который легко реагирует с бромом. В этом случае бром, по-видимому, вначале замещает атомы водорода в аминогруппе, после чего происходит распад бромамина с образованием бензонитрила:

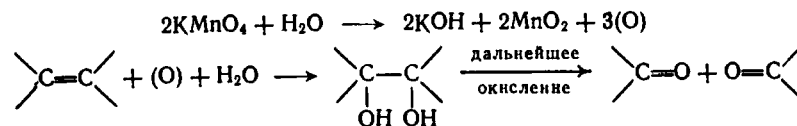


Некоторые третичные амины, например пиридин, при бромировании образуют N-бромпроизводные:



Сходным образом все алифатические амины также обесцвечивают раствор брома.

Опыт 15. Взаимодействие с раствором перманганата калия*



Метод А. Реакция Байера в водном растворе. К 2 мл воды или этанола прибавляют 0,1 г (или 0,2 мл) испытуемого вещества. Смесь встряхивают, прибавляют по каплям 2%-ный раствор перманганата калия, пока не перестанет исчезать пурпурная окраска раствора перманганата. Проведите эту реакцию с пентеном-2, толуолом, фенолом, бензальдегидом, анилином, муравьиной и коричневой кислотами, глюкозой. Если окраска перманганата не изменяется в течение 0,5—1 мин, то оставьте пробирки на 5 мин, периодически сильно их встряхивая. Следует проявлять осторожность в выводах в тех случаях, когда реакция идет медленно, так как это может быть связано с присутствием примесей.

Хотя ацетон чаще, чем этанол, применяют в качестве растворителя для неразстворимых в воде соединений, однако оказалось, что некоторые тщательно

* См. де ла Мар П., Болтон Р. Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968.

* Ritter F. O., J. Chem. Educ., 30, 395 (1953).

очищенные олефины не обесцвечивают перманганат в ацетоне, но реагируют с ним в спирте. Этанол при 20°C не реагирует с нейтральным разбавленным раствором перманганата по крайней мере в течение 5 мин.

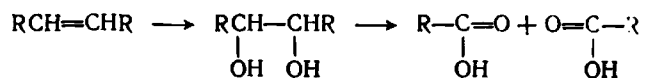
Водный уксуснокислый раствор перманганата калия используют для того, чтобы отличать первичные и вторичные спирты от третичных. При проведении реакции по описанной выше методике первичные и вторичные спирты реагируют с данным реактивом, а третичные — не взаимодействуют. Поэтому трет-бутаноловый спирт можно использовать в качестве добавочного растворителя в реакции Байера вместо этанола или ацетона.

Метод Б. Использование четвертичных аммониевых солей в качестве катализаторов фазового переноса. Реактив «пурпурный бензол». В делительную воронку на 125 мл помещают раствор 10 г хлорида натрия и 0,05 г перманганата калия в 50 мл дистиллированной воды и прибавляют 50 мл бензола. Смесь слегка перемешивают и оставляют стоять для разделения слоев. При этом бензольный слой остается неокрашенным, а водный слой имеет пурпурный цвет. Добавляют к смеси 0,1 г тетрабутиламмонийбромид, перемешивают и оставляют для разделения слоев. Бензольный слой окрашивается в глубокий пурпурный цвет в результате переноса аннона перманганата из водной фазы в бензол в форме ионной пары с катионом тетрабутиламмония. Перенос происходит не полностью, и устанавливается определенное равновесие. После разделения слоев наблюдают за изменением окраски пурпурного бензола в течение 5 мин. Появление бурого окрашивания указывает на наличие примесей в четвертичной аммониевой соли. В этом случае раствор не следует употреблять, а перед приготовлением новой порции четвертичную аммониевую соль нужно перекристаллизовать. Бензол не окисляется разбавленным раствором перманганата при 20°C, поскольку он относится к ароматическим соединениям и не содержит изолированных непредельных связей.

Для проведения пробы на наличие непредельных соединений 5 мл пурпурного бензола помещают в пробирку, прибавляют 1 каплю дистиллированной воды и 0,1 г неизвестного соединения. Закрывают пробирку пробкой и встряхивают, после чего переворачивают пробирку то вверх, то вниз дном и на фоне листа белой бумаги внимательно следят за изменением окраски от пурпурной до коричневой. На это требуется от 30 с до 5—15 мин. Проведите эту реакцию с циклогексеном, стильбеном, 1,1-дифенилэтиленом, трифенилэтиленом, триолеатом глицерина (кукурузное или хлопковое масло) и дифенилацетиленом. Сравните время, требуемое для взаимодействия перманганата с этими веществами по методам А и Б.

Помимо тетрабутиламмонийбромид можно использовать доступные в достаточном чистом виде хлорид или бромид тетрагексаммония. Применяют и другие галогеноводородные соли четвертичных аммониевых оснований с длинной цепью атомов углерода.

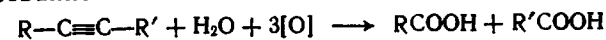
Обсуждение. Метод А. Раствор перманганата калия обесцвечивается соединениями, содержащими этиленовые или ацетиленовые связи. Эту реакцию называют пробой Байера на непредельность. В холодном разбавленном растворе перманганата калия основным продуктом реакции олефинов являются соответствующие гликоли. Если реакционную смесь нагреть, то происходит дальнейшее окисление, приводящее в конце концов к разрыву углеродной цепи:



Метод Б. Применяемая в этом методе техника фазового переноса с использованием солей длинноцепочечных четвертичных

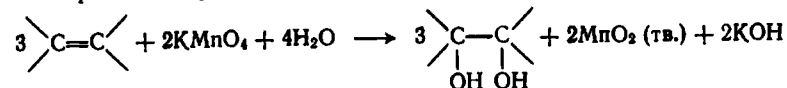
аммониевых оснований или краун-эфиров является удобным способом проведения многих типов реакций. Для рассматриваемой здесь качественной пробы Байера хорошие результаты дает применение солей четвертичных аммониевых оснований, в то время как использование доступных в настоящее время краун-эфиров приводит к ошибкам. За последние 10 лет опубликовано большое число работ по этим вопросам. Хорошее обсуждение процессов фазового переноса и обширную библиографию можно найти в следующих книгах: Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. Пер. с англ.—М.: Мир, 1980. Starks C. M., Liotta C., Phase Transfer Catalysis, Academic Press, New York, 1978.

Ацетиленовые связи обычно при окислении также расщепляются с образованием кислот:



Скорость, с которой непредельные соединения обесцвечивают перманганат, зависит от растворимости органического соединения. Если соединение плохо растворимо в воде, его либо следует растереть в порошок и сильно взбалтывать несколько минут, либо растворить в таком растворителе, который не взаимодействует с перманганатом. Некоторые тетразамещенные олефины, например $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBr}=\text{CBrC}_6\text{H}_5$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, не дают положительной реакции ни с раствором брома в CCl_4 , ни с растворами перманганата, описанными выше.

Из приведенного ниже уравнения следует, что по мере протекания реакции раствор становится все более щелочным:



Однако необходимо избегать применения сильнощелочного раствора, так как при этом изменяется характер протекающей реакции. Например, в растворе карбоната натрия даже ацетон дает с перманганатом положительную реакцию. Выпадение осадка диоксида марганца во многих случаях не наблюдается, просто пурпурный цвет раствора постепенно переходит в красновато-бурый.

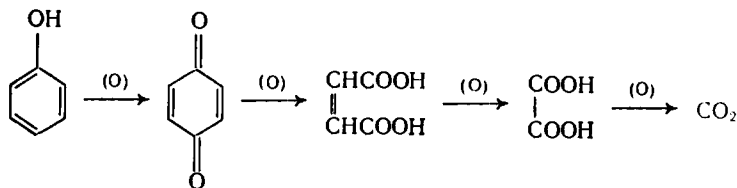
Однако возможно применение перманганата и в строго нейтральной среде. Так, при использовании перманганата цинка в результате реакции образуется гидроксид цинка, который очень слабо растворим в воде. Поэтому раствор остается практически нейтральным. К такому же результату приводит применение перманганата калия в присутствии сульфата магния. В этом случае гидроксильный ион осаждается в форме нерастворимого гидроксида магния.

Проба Байера является более удачной химической реакцией на непредельные соединения, чем реакция с бромом, хотя при ее

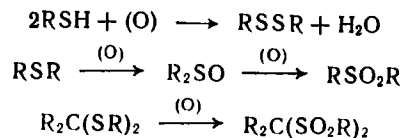
использовании наблюдаются некоторые осложнения. Эту реакцию дают все легкоокисляющиеся соединения. Карбонильные соединения, которые обесцвечивают растворы брома, обычно не вступают в реакцию Байера. Хорошим примером может служить ацетон. Хотя он быстро обесцвечивает раствор брома, при проведении реакции Байера его можно использовать в качестве растворителя. Альдегиды дают положительную реакцию Байера, однако многие из них, например бензальдегид и формальдегид, не обесцвечивают растворы брома. Муравьиная кислота и ее эфиры также восстанавливают перманганат вследствие того, что они содержат группировку $\text{O}=\text{CH}-$.

Другим важным классом соединений, обесцвечивающих растворы перманганата, но не реагирующих с бромом, являются спирты. В чистом виде эти вещества неохотно вступают в реакцию, однако они часто содержат легкоокисляющиеся примеси. Другие соединения также могут содержать небольшие количества примесей, которые могут обесцвечивать перманганат. Именно поэтому обесцвечивание одной или двух капель перманганатного раствора не может рассматриваться как положительная проба.

Фенолы и ариламины также восстанавливают раствор перманганата, давая хиноны. Под влиянием избытка реактива эти соединения могут претерпевать дальнейшее окисление, превращаясь в смесь продуктов окисления, среди которых найдены маленовая и щавелевая кислоты и диоксид углерода.



Сераорганические соединения, в которых сера находится в восстановленном состоянии, также восстанавливают перманганат, претерпевая окисление. Меркаптаны окисляются в дисульфиды, а тиоэфиры и тиокетали — в сульфоны:



Окисление тиосоединений легче проходит в кислой среде. Поэтому если по данным элементного анализа в исследуемом веществе содержится сера, то растворяют 0,1 г этого вещества в 2 мл ледяной уксусной кислоты и прибавляют по каплям разбав-

ленный раствор перманганата калия. Если при этом наблюдается исчезновение пурпурной окраски, то изучаемое соединение может содержать способную окисляться серосодержащую группу. Перманганат не восстанавливается в тех случаях, когда сера в соединении находится в форме сульфона, алкилсульфата или незамещенной сульфокислоты. Однако некоторые замещенные сульфонаты, например бисульфитные соединения альдегидов и кетонов, а также фенолсульфокислоты, восстанавливают перманганат.

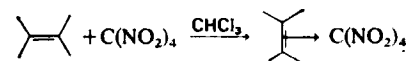
На основании того факта, что образующиеся из олефинов гликоли представляют собой продукты присоединения двух гидроксильных групп с одной стороны двойной связи (этот процесс называют *цис*- или *син*-присоединением), было сделано предположение, что на одной из промежуточных стадий этой реакции образуется циклический эфир марганцевой кислоты, который аналогичен описанному выше промежуточному соединению, возникающему при окислении спиртов иодной кислотой (опыт 5).

Контрольные вопросы. 1. Какие функциональные группы вступают в реакцию и с бромом, и с перманганатом?

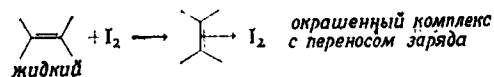
2. Какая из этих реакций лучше для открытия непредельных связей?

3. В каких случаях полезно использовать обе реакции?

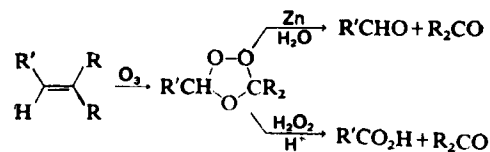
Ряд специфических реакций для идентификации олефинов описан в книге Пасто и Джонсона. Одна из них — реакция образования комплексов с двойными связями (Пасто и Джонсон, с. 328 и 332 соответственно):



Цвет образующегося комплекса сходен с цветом, который дают простые эфиры и арены при обработке их иодом.

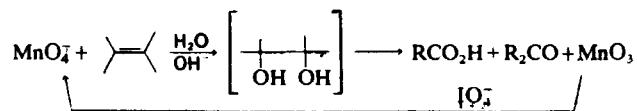


Другая состоит в расщеплении двойной связи при озонлизе:

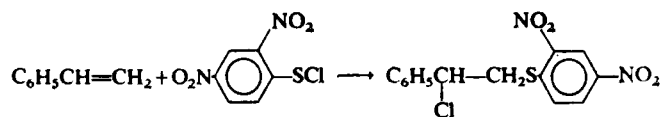


Расщепление алкенов можно провести также, окисляя их перманганатом в щелочной среде (методика 6, описанная выше для

альдегидов) или перманганатом в присутствии периодат-иона (Пасто и Джонсон, с. 333):



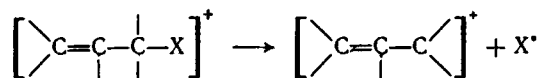
В отличие от брома другие реагенты могут присоединяться к алкенам по ионному механизму. Таким образом проходит присоединение аренсульфенилгалогенидов, приводящее, как правило, к твердым продуктам, удобным для идентификации, например (Пасто и Джонсон, с. 335):



2,4-динитробензолсульфенилхлорид

ИК-Спектр простого олефина приведен на рис. 6.9, ПМР-спектр того же олефина представлен на рис. 6.10. Как было отмечено ранее, введение двойной связи в молекулу вызывает появление легко распознаваемых адсорбционных полос в спектрах ИК и ЯМР. Изучение книг по этим вопросам, перечисленных в гл. 10, приводит к заключению, что такие адсорбционные спектры позволяют сделать выводы: 1) о числе заместителей у двойной связи, 2) о геометрии двойной связи и 3) о присутствии ароматических или электроотрицательных заместителей при двойной связи.

Распад алкенов при получении масс-спектров происходит достаточно сложным образом. Данные об этом процессе приведены в других пособиях (см. гл. 10). Здесь следует отметить только, что легче всего разрывается аллильная связь:



В тех случаях, когда предполагаемое соединение может представлять собой сопряженный диен ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), следует использовать при обсуждении УФ-спектров правила Вудворда — Физера (гл. 8). Применение ультрафиолетовой спектрометрии весьма полезно при изучении различных молекул, содержащих систему сопряженных π -связей.

Удобный метод получения производных непредельных углеводородов состоит в превращении их в спирты посредством гидроборирования (методика 116). Если получающийся спирт окажется твердым, то его можно перекристаллизовать и он сам по себе

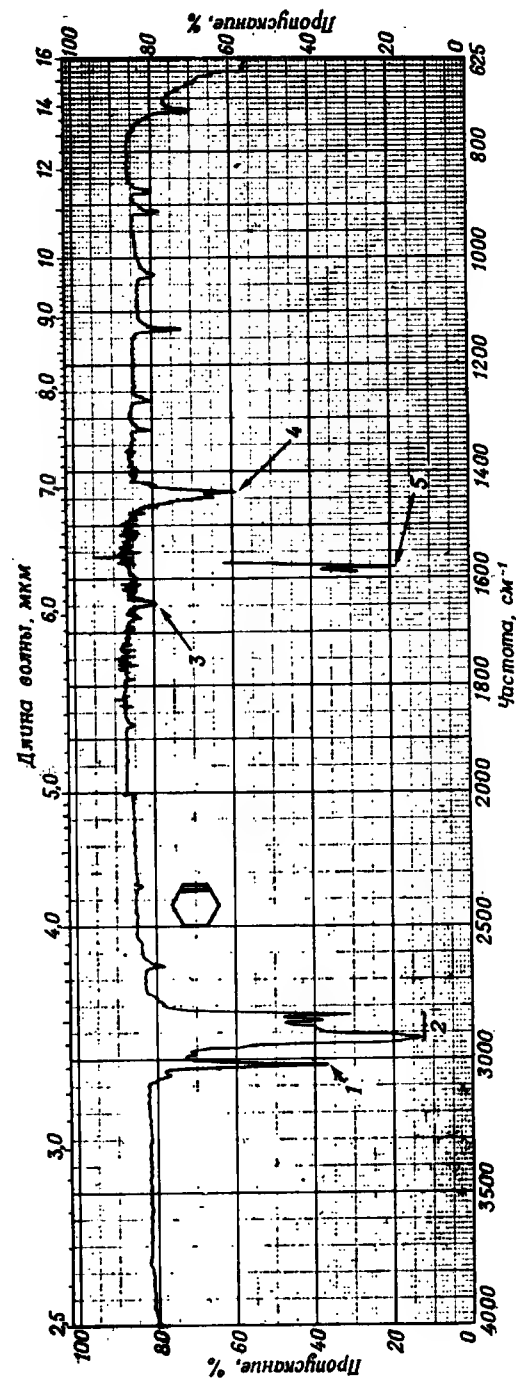


Рис. 6.9. Инфракрасный спектр циклогексена в чистом виде.

Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$: 1 — 3090 cm^{-1} (3.31 мкм), $=\text{C}-\text{H}$ валентные: 2 — 2960–2820 cm^{-1} (3.38–3.55 мкм), валентные колебания аллильных $\text{C}-\text{H}$. Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$: 3 — 1647 cm^{-1} (6.07 мкм), $\text{C}=\text{C}$ несопряженные. Деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$: 4 — 1441 cm^{-1} (6.94 мкм), деформационные колебания олефиновых $\text{C}-\text{H}$ (цис-замещение); 5 — калибровочная отметка (полистирол); для всех полос ниже 2000 cm^{-1} (выше 5 мкм) вводится поправка +3 мкм до записи значения, поскольку полоса 5 находится при 1583 cm^{-1} (6.32 мкм).

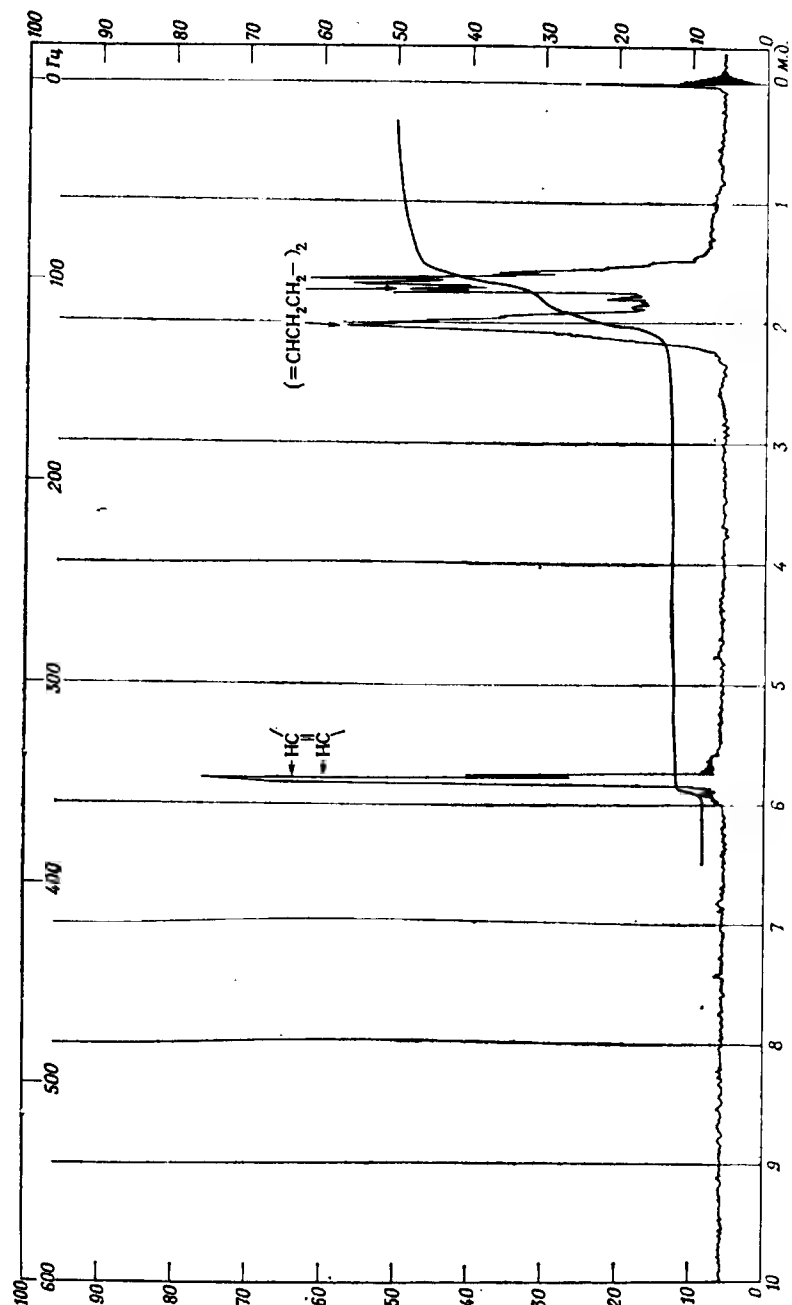
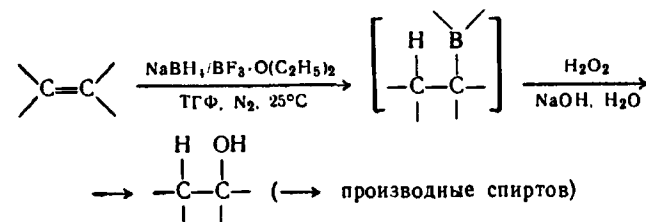


Рис. 6.10. Спектр протонного магнитного резонанса циклогексена (60 МГц, развертка 600 Гц, растворитель CDCl_3).

будет служить производным исходного олефина. Однако, как правило, спирты при 25°C представляют собой жидкости. Поэтому для получения твердых производных приходится превращать их в 3,5-динитробензоаты или в α -нафтилуретаны (методики 2 и 13 соответственно).

Методика 116. Перевод алкенов в спирты методом окислительного гидроборирования



Первую стадию этой реакции следует проводить таким образом, чтобы исключить попадание влаги и кислорода воздуха, поэтому вся стеклянная посуда должна быть тщательно вымыта и высушена в сушильном шкафу. Применяемый

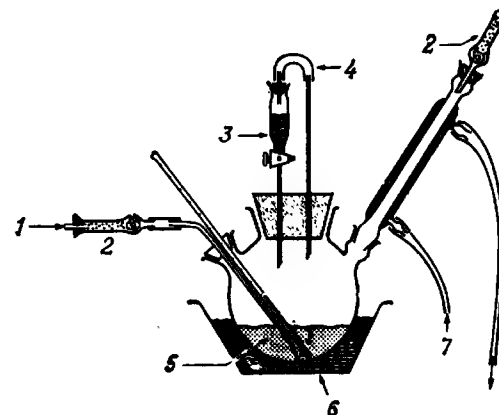


Рис. 6.11.

1 — ток азота; 2 — трубка с осушителем (CaSO_4); 3 — ТГФ + $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 4 — выравниватель давления; 5 — ТГФ + NaBH_4 + олефин; 6 — водяная баня; 7 — водяное охлаждение

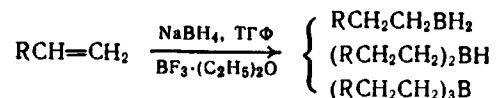
прибор, показанный на рис. 6.11, состоит из трехгорлой колбы на 100 мл, обратного холодильника, маленькой капельной воронки, термометра и тонкой, достигающей до дна трубки, по которой подается ток *сухого* азота*. Ток азота необходим для удаления кислорода и для перемешивания реагирующих веществ. При проведении реакции устанавливают ток сухого азота и вносят в колбу 20 мл сухого тетрагидрофурана (ТГФ), 0,25 г NaBH_4 и 1,2 мл олефина. Раствор 1,2 г $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^{**}$ в 3 мл сухого ТГФ наливают в маленькую капельную воронку.

* Скорость газа не должна быть слишком велика, чтобы во время проведения реакции не происходило уноса жидкости.

** Эфират BF_3 лучше всего очищать перегонкой в вакууме.

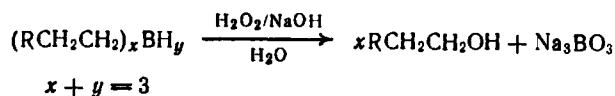
С помощью водяной бани устанавливают температуру 25°C и тетрагидрофурановый раствор прикапывают из капельной воронки с такой скоростью, чтобы температура держалась около 25°C. Прибавление проводят в течение 3—5 мин. Смесь оставляют на 1 ч, пропуская слабый ток сухого азота. После этого не вошедший в реакцию гидрид разлагают, добавляя по каплям 10 мл воды. Увеличив ток азота так, чтобы смесь энергично перемешивалась, прибавляют 3,2 мл 3 М раствора гидроксида натрия, а затем 3,2 мл 30%-ного раствора пероксида водорода. Смесь нагревают до 30—40°C на водяной бане. Спустя 15 мин насыщают водную фазу 4 г хлорида натрия, что приводит к отделению раствора спирта в ТГФ. Смесь охлаждают до 20°C, ток азота прекращают и для облегчения расслаивания прибавляют 5 мл абсолютного эфира. Органический слой отделяют, промывают 5 мл насыщенного раствора хлорида натрия, сушат 1 г безводного сульфата магния и фильтруют через небольшой сухой бумажный фильтр в пробирку. Растворители (ТГФ и эфир) удаляют, направляя ток сухого азота прямо в пробирку. Оставшийся жидкий спирт можно превратить в α -нафтилуретан (методика 1) либо в 3,5-динитробензоат (методика 2). При перекристаллизации следует применять только минимально необходимое количество растворителя, так как удастся выделить только около половины взятого вещества.

Обсуждение. Гидроборирование может проходить последовательно, давая моно-, ди- и триалкилбораны:



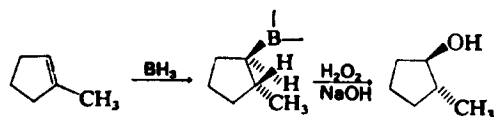
Количество вступающих в реакцию связей В—Н в значительной степени контролируется объемом групп R: простые алкены с радикалами R умеренного размера обычно дают триалкилбораны ($x=3, y=0$, см. ниже).

Окислительное расщепление алкилборанов щелочным раствором пероксида водорода с образованием спиртов — одна из наиболее хорошо изученных реакций борорганических соединений:



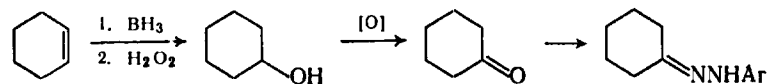
Борорганические соединения можно превратить не только в спирты, но также в алканы, амины, галогениды и др. Литературу по этим вопросам можно найти в книге Брауна (см. ниже).

Гидроборирование проходит как антимарковниковское *цис*-присоединение. Например, 1-метилциклопентен по методике 11а дает почти чистый *транс*-2-метилциклопентанол:

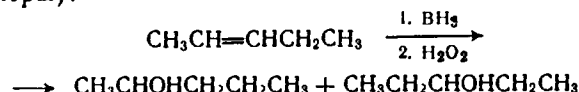


Симметричные 1,2-дизамещенные алкены или циклоолефины превращаются во вторичные спирты, которые можно далее окис-

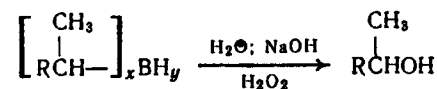
лить в кетоны (опыт 15) и охарактеризовать в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (методика 9):



Несимметричные дизамещенные олефины ($\text{RCH}=\text{CHR}'$) образуют смесь двух вторичных спиртов в близких концентрациях. Поэтому гидроборирование в этих случаях не применяется. Олефины такого типа легче идентифицировать на основании каких-либо других свойств (температура кипения, плотность, n_D , ИК- и ЯМР-спектры).

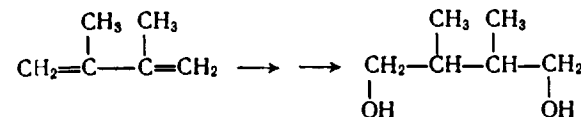


При гидроборировании олефинов с концевой двойной связью атом бора присоединяется к концевому атому углерода, давая на 90—99% продукт присоединения против правила Марковникова. С выходом 1—10% образуются продукты присоединения бора к замещенному атому углерода.



При окислительном расщеплении образующегося продукта получается вторичный спирт. Этот спирт также будет давать α -нафтилуретан или 3,5-динитробензоат, которые будут понижать температуру плавления основных получаемых производных. Однако при использовании большого количества растворителя для кристаллизации полученного производного с тем, чтобы концентрация примеси в растворе была минимальной, можно получить продукт, достаточно чистый для идентификации.

С помощью реакции гидроборирования можно превратить сопряженные диены в 1,4-гликоли, из которых затем могут быть получены твердые производные*:



Литература. Zweifel G., Brown H. C., Org. Reactions, 13, 1 (1963). Эта статья содержит превосходный обзор, посвященный

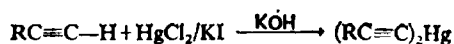
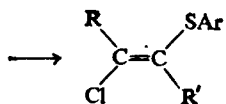
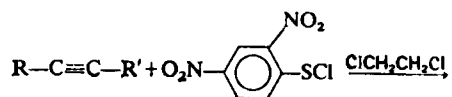
* Эти диолы часто настолько полярны, что для их выделения необходимы особые приемы экстракции органическими растворителями.

гидратации олефинов с помощью реакции гидроборирования. См. также: *Brown H. C., Hydroboration, Benjamin, N. Y., 1962. Brown H. C., Boranes in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1972. Brown H. C., Organic Syntheses via Boranes, Wiley, N. Y., 1975.*

6.5. АЛКИНЫ (АЦЕТИЛЕНЫ)

Поскольку в данном разделе рассмотрены соединения с тройной связью ($C\equiv C$), которая во многом сходна с двойной связью в алкенах, то не удивительно, что многие реакции, описанные в предыдущем разделе для алкенов, могут быть использованы и для веществ, содержащих тройную связь.

Приведенные ниже реакции считаются (Пасто и Джонсон, с. 339) весьма полезными для идентификации алкинов. Ввиду того что нитроароматические соединения и вещества, содержащие ртуть*, взрывчаты, работать с ними необходимо чрезвычайно осторожно. Совершенно недопустимо применение больших количеств реагентов и высоких температур при перегонке.



Сравните эту реакцию с реакцией с металлическим натрием (опыт 1)

На рис. 6.12 и 6.13 приведены ИК- и ПМР-спектры ацетиленовых соединений. Симметрично замещенная связь $C\equiv C$ в ИК-спектре определяется с трудом. Обычно тройная связь в ИК-спектре проявляется только в тех случаях, когда при ней имеется заместитель только с одной стороны, т. е. в ацетиленах с концевой тройной связью. Ввиду того что находящаяся в середине цепи углеродных атомов тройная связь не соединена с протонами, при интерпретации ПМР-спектров следует полагаться на протон,

находящийся в положении 2 к кратной связи $\left(H-\overset{1}{C}-\overset{2}{C}\equiv C- \right)$.

Конечно, это менее удобно для анализа адсорбционных

* Внимание. Ацетилениды меди, серебра и ртути обладают взрывчатыми свойствами.

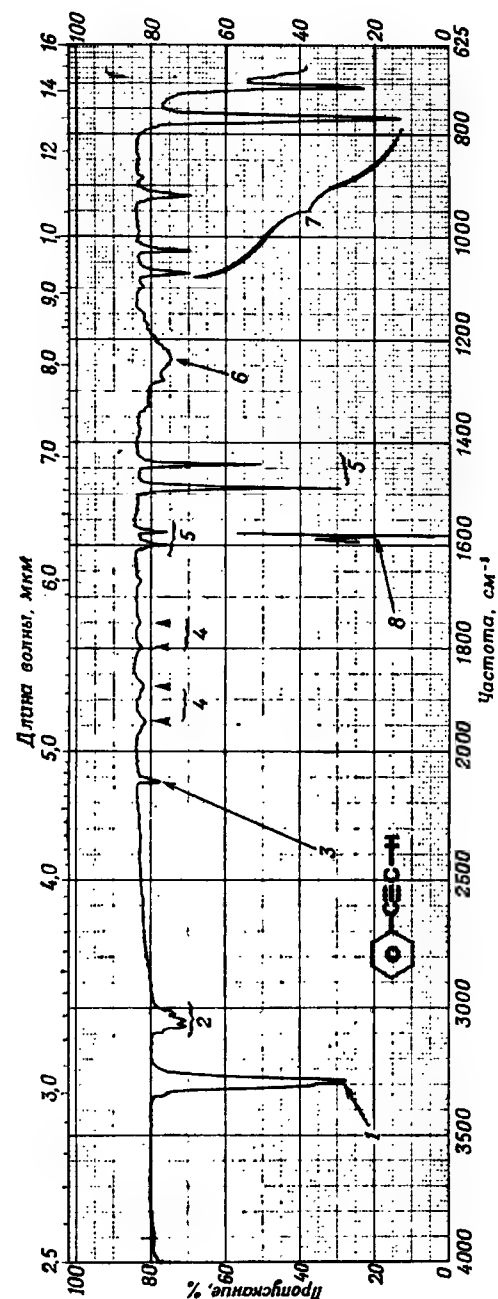


Рис. 6.12. Инфракрасный спектр фенилацетилена в чистом виде.

Валентные колебания $C-H$: 1—3290 cm^{-1} (3,04 мкм), валентные $\equiv C-H$; 2—3100—3000 cm^{-1} (3,23—3,33 мкм), валентные $C-H$, ароматические. Валентные колебания $C\equiv C$: 3—2115 cm^{-1} (4,73 мкм), $\nu_{C\equiv C}$. Ароматическое кольцо: 4—2000—1667 cm^{-1} (5,00—6,00 мкм), ароматические обертон (см. рис. 6.22); 5—1667—1429 cm^{-1} (6,00—7,00 мкм), валентные $C\equiv C$. Ацетиленовая группа: 6—1237 cm^{-1} (8,08 мкм), обертон деформационных колебаний $\equiv C-H$. Ароматическое кольцо: 7—800—625 cm^{-1} (12,50—16,00 мкм), неполовые деформационные колебания $\equiv C-H$ и (или) колебания $C\equiv C$ кольца. 8—калибровочная полоса (полоса 1583 cm^{-1} полистирола). Поскольку (в пределах экспериментальной ошибки определения) калибровочная полоса имеет правильное значение, то нет необходимости вводить поправку для положения полос поглощения.

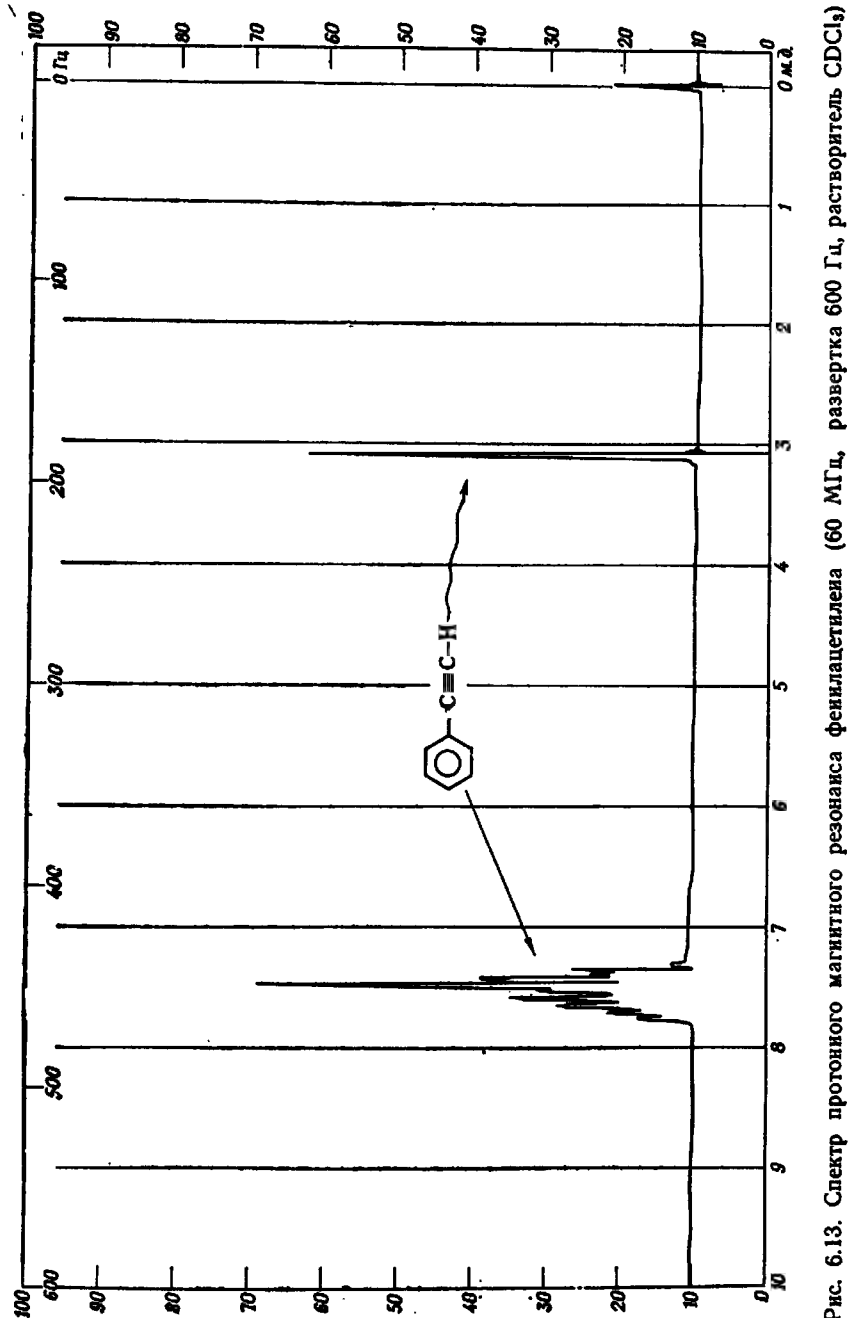


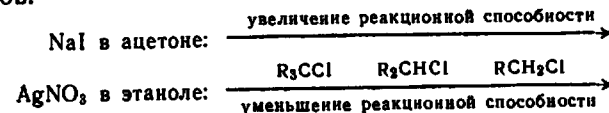
Рис. 6.13. Спектр протонного магнитного резонанса фенилацетилена (60 МГц, растворитель CDCl_3)

спектров, чем, например, использование сигналов протона при атоме углерода тройной связи ($\text{C}\equiv\text{CH}$).

Расщепление алкинов при получении масс-спектров проходит так же, как и в случае олефинов.

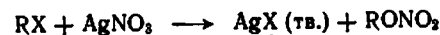
6.6. АЛИФАТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ

Поскольку алифатические галогениды первоначально идентифицируются по данным элементного анализа на галогены (гл. 4), то естественно, что для их последующего изучения используют способность атома галогена к замещению. Ниже обсуждаются две реакции замещения галогена (X), дополняющие друг друга. Они очень часто используются для установления структуры алкилгалогенидов.



После обсуждения экспериментальных методов и получаемых при их применении результатов приведен краткий очерк теории реакций замещения галогенов.

Опыт 16. Раствор нитрата серебра в этаноле



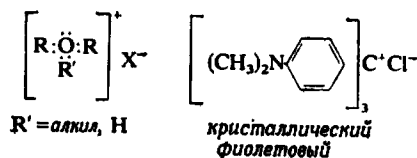
Этот реактив применяют для выявления соединений, содержащих атомы галогена. Прибавляют 1 каплю галогензамещенного соединения к 2 мл 2%-ного раствора нитрата серебра в этаноле. Если в течение 5 мин при комнатной температуре никакой реакции не происходит, нагревают раствор до кипения и отмечают, выделяется ли осадок. Если осадок образуется, то следует обратить внимание на его окраску. Прибавляют 2 капли 5%-ной азотной кислоты и отмечают, растворяется ли осадок. Галогениды серебра нерастворимы в разбавленной азотной кислоте, тогда как серебряные соли органических кислот в ней легко растворяются.

Алкилгалогениды часто содержат небольшие количества изомерных примесей, поэтому в некоторых особых случаях полезно собрать и взвесить сухой осадок галогенида серебра, полученный из предварительно взвешенного образца неизвестного соединения. Обычно на основании сопоставления физических констант и рассмотрения возможных структур неизвестного вещества можно сделать приблизительную оценку его молекулярной массы. Рассчитанный теоретически выход галогенида серебра можно сравнить с полученным количеством. Если выход составляет лишь несколько процентов от теоретического, то пробу считают отрицательной. Для того чтобы отличить медленно реагирующий алкилгалогенид, дающий лишь небольшое количество осадка галогенида серебра, от смеси инертного галогенида с небольшим количеством

активной примеси, надо отделить выпавший осадок и прибавить к фильтрату новую порцию нитрата серебра.

Проведите эту реакцию с бензоилхлоридом, бензилхлоридом, этилбромидом, бромбензолом, хлороформом и хлоруксусной кислотой.

Обсуждение. Многие галогенсодержащие вещества реагируют с нитратом серебра, давая нерастворимые галогениды серебра. Скорость этой реакции может служить мерой реакционной способности атома галогена. Эти данные представляют большой интерес, так как позволяют сделать выводы о структуре молекулы. Активность галогена тем больше, чем сильнее его способность к ионизации. Наиболее ярким примером могут служить соли аминов и галогеноводородных кислот $[RNH_3]^+X^-$. Реже приходится сталкиваться с оксониевыми и карбоиниевыми солями, содержащими ионы галогенов.

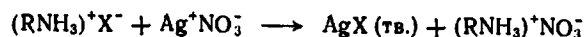


Водные растворы этих солей с водным раствором нитрата серебра тотчас образуют осадок галогенида серебра.

Ниже просуммированы результаты, которые могут получиться при использовании спиртового раствора нитрата серебра.

1. Растворимые в воде вещества, тотчас же дающие осадок с водным раствором нитрата серебра.

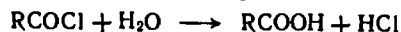
а) Соли аминов и галогеноводородных кислот:



б) Оксониевые соли.

в) Карбонийгалогениды.

г) Хлорангидриды низкомолекулярных кислот, многие из которых гидролизуются в воде с образованием ионов галогена:



2. Соединения, нерастворимые в воде, условно можно разбить на три группы по их отношению к спиртовому раствору нитрата серебра.

а) Вещества первой группы немедленно образуют осадок при комнатной температуре:

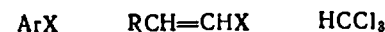


б) Вторая группа включает вещества, которые при комнатной температуре реагируют медленно или не реагируют вообще, но

легко образуют осадок при более высокой температуре:



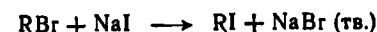
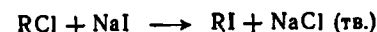
в) Третью группу образуют вещества, устойчивые к действию спиртового раствора нитрата серебра:



Циклогексилгалогениды по сравнению с нециклическими вторичными галогенидами менее реакционноспособны по отношению к нитрату серебра. Циклогексилхлорид неактивен, а циклогексилбромид хотя и дает осадок со спиртовым раствором нитрата серебра, но реагирует медленнее, чем 2-бромгексан. 1-Метилциклогексилхлорид также значительно менее реакционноспособен, чем нециклические третичные хлориды. Однако как 1-метилциклопентилхлорид, так и 1-метилциклогептилхлорид более активны, чем их аналоги с открытой цепью.

Как уже указывалось выше, реакционная способность по отношению к спиртовому раствору нитрата серебра резко отличается от активности галогенидов по отношению к раствору иодида натрия в ацетоне (опыт 17). Поэтому при исследовании неизвестных галогенсодержащих соединений следует применять обе эти реакции.

Опыт 17. Раствор иодида калия в ацетоне

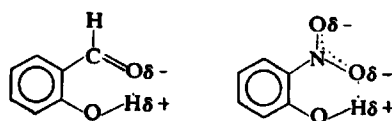


В пробирке к 1 мл раствора иодида калия в ацетоне прибавляют 2 капли соединения, в котором элементарным анализом было установлено присутствие хлора или брома. Если это соединение представляет собой твердое вещество, то примерно 0,1 г его растворяют в возможно малом количестве ацетона и этот раствор прибавляют к реактиву. Пробирку встряхивают и оставляют при комнатной температуре на 3 мин. Отмечают, выделился ли осадок и появилось ли красно-бурое окрашивание от выделяющегося свободного иода. Если при комнатной температуре никаких изменений не произошло, то пробирку ставят в стакан с водой, нагретой до 50°C. Спустя 6 мин охлаждают смесь до комнатной температуры и смотрят, прошла или не прошла реакция. Примените эту реакцию к *n*-бутилбромиду, *втор*-бутилбромиду, *трет*-бутилхлориду, этиленбромиду, бензилхлориду, бензоилхлориду, бензолсульфонилхлориду и α -хлорацетофенону.

Реактив. Растворяют 15 г иодида натрия в 100 мл чистого ацетона. Бесцветный раствор становится постепенно лимонно-желтым. Его следует хранить в темной склянке и при появлении красно-бурого окрашивания заменять новым.

Обсуждение. Эта реакция основана на том, что хлорид и бромид натрия очень плохо растворимы в ацетоне. Как и следовало ожидать, реакционная способность простых галогенидов уменьшает-

веществ существенно понижена способность к образованию ассоциатов с водой, и поэтому они относительно легколетучи. Ниже показаны структуры салицилового альдегида и о-нитрофеола с внутримолекулярными водородными связями.



Другим важным примером применения перегонки с паром является отделение продуктов реакции от таких растворителей, как N,N-диметилформамид и диметилсульфоксид. Эти растворители используются для проведения ряда химических реакций. Однако очень высокие температуры кипения этих веществ делают крайне затруднительными их удаление из реакционных смесей. Поскольку ни диметилформамид, ни диметилсульфоксид не способны перегоняться с паром, во многих случаях оказывается возможным просто разбавить водой реакционную смесь и выделить из нее продукты реакции и непрореагировавшие исходные продукты с помощью перегонки с паром.

7.3. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Метод кристаллизации основан на том, что при понижении температуры растворимость твердого вещества в каком-либо растворителе или смеси растворителей уменьшается. Таким образом, для того, чтобы лучше понять теорию метода кристаллизации, необходимо ознакомиться с теорией растворимости (разд. 5.1).

В простейшем случае перекристаллизацию проводят, растворяя твердое маслообразное или пастообразное вещество в подходящем растворителе. Обычно перекристаллизация наиболее эффективна в том случае, когда для полного растворения вещества приходится подогревать растворитель. Затем нагретый раствор охлаждают до комнатной или более низкой температуры. В «идеальном» случае при этом медленно выпадают однородные кристаллы. Часто для полного завершения перекристаллизации приходится оставлять раствор на ночь или даже на более длительное время. После отделения кристаллов, например, фильтрованием на воронке Бюхнера и высушивания на воздухе проверяют чистоту очищенного вещества (определяют температуру плавления, удельную массу, исследуют методом газовой или тонкослойной хроматографии, снимают спектр ЯМР и т. п.).

В действительности процедура очистки вещества методом перекристаллизации может быть гораздо более сложной. Обычно в

Таблица 7.2

Растворители, применяемые для перекристаллизации основных классов органических соединений (приведены в алфавитном порядке)

Кристаллизующее вещество	Растворитель ^a	Т. кип. растворителя, °C	Возможные компоненты смешанных растворителей
Амиды	Уксусная кислота	118	Вода
	Дяоксан	102	Вода, бензол, углеводороды
Ангидриды кислот	Вода	100	Ацетон, спирты, диоксан, ацетонитрил
	Четыреххлористый углерод	76,5	Диэтиловый эфир, бензол, углеводороды
	Бензол	80	Диэтиловый эфир, этилацетат, углеводороды
	Ацетон	56	Вода, диэтиловый эфир, углеводороды
Ароматические соединения	Этанол	78	Вода, углеводороды, этилацетат
Бромпроизводные	Уксусная кислота	118	Вода
	Вода	100	Ацетон, спирты, диоксан, ацетонитрил
Карбоновые кислоты	Бензол	80	Диэтиловый эфир, этилацетат, углеводороды
	Четыреххлористый углерод	76,5	Диэтиловый эфир, бензол, углеводороды
Комплексы	Диэтиловый эфир	34,5	Ацетон, углеводороды, этилацетат, бензол, четыреххлористый углерод
Неполярные соединения	Метиленхлорид	40	Этанол, углеводороды
	Ацетон	56	Вода, диэтиловый эфир, углеводороды
Низкоплавкие соединения	Этанол	78	Вода, углеводороды, этилацетат
	Ацетон	56	Вода, диэтиловый эфир, углеводороды
Нитросоединения	Ацетонитрил	81,6	Вода, диэтиловый эфир, бензол
	Метилцеллозольв		Вода, бензол, диэтиловый эфир
Оазоны	Этилацетат	77	Диэтиловый эфир, углеводороды, бензол
	Этанол	78	Вода, углеводороды, этилацетат
Полярные соединения	Уксусная кислота	118	Вода
	Вода	100	Ацетон, спирты, диоксан, ацетонитрил
Сахара	Бензол	80	Диэтиловый эфир, этилацетат, углеводороды
	n-Гексан	69	Любые растворители, кроме воды, уксусной кислоты и ацетонитрила
Сложные эфиры			
Соли			
Углеводороды			

Продолжение табл. 7.2

Кристаллизуемое вещество	Растворитель ^а	Т. кип. раствора, °С	Возможные компоненты смешанных растворителей
Хлорангидриды кислот	Четыреххлористый углерод	76,5	Диэтиловый эфир, бензол, углеводороды
Прочие соединения	Хлороформ	61,7	Углеводороды
	Ацетон	56	Вода, диэтиловый эфир, углеводороды
	Хлороформ	61,7	Углеводороды, этанол
	Этилацетат	77	Диэтиловый эфир, углеводороды, бензол
	Диэтиловый эфир	34,5	Ацетон, углеводороды, этилацетат, бензол, четыреххлористый углерод
	Метилхлорид	40	Этанол, углеводороды
	Этанол	78	Вода, углеводороды, этилацетат, бромпроизводные

^а Более полные сведения о приведенных в таблице и других растворителях, в том числе данные об их токсичности и способности к воспламенению, а также рекомендации практического характера, приведены в книге: Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиографии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.

Предупреждение. Следует помнить, что многие из перечисленных в таблице растворителей, особенно бензол, обладают весьма значительной токсичностью. По этому вопросу см. примечание к методике 20 и приложение IV.

Таблица 7.3

Некоторые растворители и бинарные смеси для перекристаллизации обычно встречающихся производных

Производные	Растворители или их смеси ^а
Амиды	Метанол, этанол
Ацетаты	То же
Бензольные эфиры	Метанол — вода, этанол
Бензоаты	Метанол, этанол
Бромсодержащие соединения	Ацетон — этанол, метанол, этанол
Гидразоны	Метанол — вода, этанол
3,5-Динитробензоаты	Метанол, этанол
3,5-Динитрофенилуретаны	Петролейный эфир — бензол
Ксантиламиды	Диоксан — вода
α-Нафтилуретаны	Петролейный эфир
n-Нитробензольные эфиры	Метанол — вода, этанол
Нитросоединения	Метанол, этанол, ацетон — этанол
n-Нитрофенилуретаны	Петролейный эфир — бензол
Озоны	Ацетон — этанол
Пикраты	Бензол, этанол, метанол — вода

Продолжение табл. 7.3

Производные	Растворители или их смеси ^а
Семикарбазоны	Этанол, метанол — вода
Сложные эфиры	Этилацетат, метанол, этанол
Соли четвертичных аммониевых оснований	Этилацетат, динопропиловый эфир
Сульфонамиды	Метанол — вода, этанол
Сульфонилхлориды	Хлороформ, четыреххлористый углерод
n-Толундиды	Метанол, этанол
Фенилуретаны	Петролейный эфир

^а Более полную информацию о приведенных в табл. 7.3 растворителях можно найти в табл. 7.1 и 7.2, а также в справочнике, указанном в примечании к табл. 7.2. Следует обратить внимание на предупреждение о токсичности растворителей в примечании к табл. 7.2, особенно о токсичности бензола (см. приложение IV).

руководствах по лабораторной технике органической химии приводятся необходимые примеры упражнений для освоения этого метода. В качестве одного из таких стандартных лабораторных упражнений обычно проводят перекристаллизацию ацетанилида, содержащего примеси. В этом разделе будут изложены некоторые принципы и приемы, которые могут оказаться полезными при решении задач, связанных с проведением перекристаллизации веществ в ряде непредсказуемых ситуаций, встречающихся в качественном органическом анализе.

Первое, что следует принять во внимание при проведении перекристаллизации, — это правильный выбор растворителя. Согласно «ориентировочному правилу», подлежащее очистке вещество должно растворяться в горячем растворителе в 5 раз лучше, чем в холодном. Иногда очень удобно проверять растворимость веществ с помощью метода газовой хроматографии, описанного в разд. 7.4.5. Некоторые растворители, применяемые для перекристаллизации различных веществ, приведены в табл. 7.2, а часто употребляемые для этой цели смеси растворителей перечислены в табл. 7.3. Даже в том случае, если в табл. 7.2 или 7.3 не окажется именно той пары растворитель — кристаллизующее вещество, которая интересует исследователя, все-таки эти таблицы позволяют получить представление о том, какие общие группы и комбинации растворителей применимы при проведении кристаллизации различных соединений. Например, если фенилуретановое производное не удается перекристаллизовать из петролейного эфира, то может оказаться более подходящей смесь петролейного эфира и бензола. Или если необходимо перекристаллизовать еще не описанный в литературе эфир m-нитробензойной кислоты, весьма вероятно, что он будет хорошо кристаллизоваться из смеси метанола и воды (почему?).

Продолжение

Жидкость	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Температурная область применения, °C	Темп. вспышки, °C	Примечание
Глицерин	18	290	-20—260	160	Способен к переохлаждению, растворим в воде, вязкий
Парафин	~50	—	60—300	199	Огнеопасен
Дибутилфталат	—	340	150—320	—	Вязкий при низкой температуре
Сплав Вуда (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd)	70	—	70—350	—	Окисляется при длительном использовании выше 250°C
Тетракрезилсиликат	Ниже -48	~440	20—400	—	Не вызывает коррозии, огнестоек, дорогой

^a Область используемых температур для открытых бань; все эти бани, за исключением водяной, следует использовать только в вытяжном шкафу.

Растворители для экстракции из водных растворов^a

Растворитель	Т. кип., °C	Огнеопасность ^b	Токсичность ^b	Примечания
Бензол	80,1	3	3	Склонен к образованию эмульсий ^a , удобен для экстракции алкалоидов и фенолов из буферных растворов
Бутанол-2	99,5	1	3	Высококипящий растворитель, удобен для экстракции полярных, растворимых в воде веществ из буферных растворов
Тетрахлорметан	76,5	0	4	Легко высушивается, хороший экстрагент для неполярных веществ
Хлороформ	61,7	0	4	Может образовывать эмульсию, легко высушивается
Диэтиловый эфир	34,5	4	2	Адсорбирует большие количества воды; обычный хороший растворитель
Диизопропиловый эфир	69	3	2	При длительном стоянии может образовывать взрывчатые пероксиды; хороший экстрагент для извлечения кислот из фосфатных буферных растворов
Этилацетат	77,1	3	1	Адсорбирует большое количество воды; хороший экстрагент для полярных веществ

Продолжение

Растворитель	Т. кип., °C	Огнеопасность ^b	Токсичность ^b	Примечания
Фреон 11	24	0	1	Фреоны — хорошие экстрагенты для легколетучих неполярных соединений; довольно дороги
Фреон 113	47,7	0	1	То же
Метилхлорид	40	0	1	Может образовывать эмульсии, легко высушивается
n-Пентан	36,1	4	1	Углеводороды легко высушиваются; плохие экстрагенты для полярных соединений
n-Гексан	69	4	1	
n-Гептан	98,4	3	1	

^a В основном по данным: Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.

^b Огнеопасность и токсичность оцениваются по четырехбалльной системе (0 — огнеопасный).

^c Эмульсии могут образоваться при экстракции из водных растворов органическими растворителями, при этом достичь хорошего разделения очень трудно или даже вообще невозможно. Чаще всего это происходит при экстракции из щелочных растворов; прибавление разбавленной серной кислоты (если это возможно) может разрушать такие эмульсии. Для разрушения эмульсий существуют следующие общие методы: насыщение водной фазы солью (NaCl, Na₂SO₄ и т. д.); прибавление нескольких капель спирта или эфира (особенно, когда органическим слоем является хлороформ). Одним из наиболее эффективных методов является центрифугирование смеси.

Высушивающие агенты умеренной силы для органических растворителей

Высушивающий агент	Емкость, моли на 1 моль сорбента	Относительная скорость высушивания ^a	Примечания
CaSO ₄	1/2 H ₂ O	Очень быстро	Поступает в продажу под названием «драйверт» с цветным индикатором CoCl ₂ или без него. Очень эффективен. Сухой CaSO ₄ с индикатором имеет голубую окраску, становится розовым при поглощении воды (CoCl ₂ может поглощать 6 молекул воды, CoCl ₂ ·6H ₂ O); используется при температурах от -50 до +86°C. Некоторые органические растворители выщелачивают CoCl ₂ или изменяют его окраску (ацетон, спирты, пиридин и др.)
CaCl ₂	6H ₂ O	Очень быстро (медленнее, чем CaSO ₄)	Не очень эффективен; используется только для углеводов и алкилгалогенидов (образует сольваты, комплексы или реагирует со многими соединениями, содержащими азот и кислород)

Продолжение

Высушивающий агент	Емкость, моли на 1 моль сорбента	Относительная скорость высушивания ^a	Примечания
MgSO ₄	7H ₂ O	Быстро (медленнее, чем CaCl ₂)	Превосходный осушитель общего применения; очень инертен, но может быть слабокислым (следует избегать использования его для осушки соединений, очень чувствительных к кислотам). Может растворяться в некоторых органических растворителях
Молекулярное сито 4А	Высокая	Быстро (существенно медленнее, чем MgSO ₄)	Очень эффективный осушитель; рекомендуется предварительно высушить вещества обычным высушивающим агентом (более подробно о молекулярных ситах см. ниже). Превосходно высушивает молекулярное сито 3А
Na ₂ SO ₄	10H ₂ O	Много медленнее, чем MgSO ₄	Очень мягкий, малоэффективный, медленно высушивающий, недорогой агент с высокой емкостью; удобен для грубого предварительного высушивания; раствор не следует нагревать
K ₂ CO ₃	2H ₂ O	Быстро	Этот осушитель удобен для сложных эфиров, нитрилов, кетонов и особенно спиртов, но его не следует использовать для кислых соединений
NaOH, KOH	Очень высокая	»	Очень эффективны, но используются только для инертных растворов, в которых эти агенты нерастворимы; особенно удобны для аммиака
H ₂ SO ₄	То же	Очень быстро	Очень эффективна, но ее применение ограничено только насыщенными или ароматическими углеводородами или галогенидами (реагирует с олефинами и с соединениями основного характера)
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃) или силикагель (SiO ₂)	»	То же	Особенно удобны для углеводородов. Их следует тщательно измельчать; после использования можно регенерировать нагреванием (300 °C для SiO ₂ и 500 °C для Al ₂ O ₃)

^a Pearson B., Ollerenshaw J., Chem. Ind., 1966, 370.

Более сильные осушители для органических жидкостей

Осушитель ^a	Продукты, образующиеся при действии воды	Примечания
Na ^b	NaOH, H ₂	Превосходный осушитель для насыщенных углеводородов и простых эфиров; его нельзя использовать для галогенсодержащих соединений
CaH	Ca(OH) ₂ , H ₂	Один из наилучших осушителей, высушивает медленнее, чем LiAlH ₄ , но также эффективен и менее опасен. Используется для углеводородов, простых эфиров, аминов, сложных эфиров, спиртов C ₄ и выше (нельзя использовать для осушки спиртов C ₁ , C ₂ , C ₃). Нельзя использовать для альдегидов и соединений с активной карбонильной группой
LiAlH ₄ ^b	LiOH, Al(OH) ₃ , H ₂	Используется только для инертных растворителей [углеводороды, арил (но не алкил)галогениды, простые эфиры]; реагирует с веществами, содержащими активные атомы водорода, и с большинством функциональных групп (галогены, карбонильные, нитро-группы и т. д.). При использовании этого реагента следует соблюдать осторожность; избыток можно разрушить медленным прибавлением этилацетата
BaO или CaO	Ba(OH) ₂ или Ca(OH) ₂	Медленно работающие, но эффективные осушители; удобны главным образом для спиртов и аминов; их не следует использовать для соединений, чувствительных к сильным основаниям
P ₂ O ₅	HPO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₄ P ₂ O ₇	Очень быстрый и эффективный осушитель, сильнокислый. Рекомендуется предварительное высушивание менее энергичными осушителями. Используется только для инертных соединений (особенно углеводородов, простых эфиров, галогенидов, кислот и ангидридов)

^a Наилучшими осушителями являются те, которые быстро и необратимо реагируют с водой (и не реагируют с растворителем и растворенными веществами); в то же время они наиболее опасны и их следует использовать только после предварительного грубого высушивания менее энергичными высушивающими агентами (см. ниже). Эти агенты почти всегда применяются только для высушивания растворителей перед или при перегонке. Хотя MgClO₂ — один из наиболее эффективных высушивающих агентов, его не рекомендуют использовать, потому что неумелое обращение с ним может привести к взрывам. Сведения об эффективности осушителей см.: Burfield D. R., Lee K.-H., Smithers R. H., J. Org. Chem., 42, 3960 (1977).

^b Фирма J. T. Baker Co. продает сплав 10% Na и 90% Pb под названием Dri-Na; этот сухой гранулированный агент медленно реагирует с воздухом, но является таким же эффективным высушивающим агентом, как натриевая проволока для высушивания простых эфиров и др. См. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Пер. с англ. — М.: Мир, 1971, т. 5, с. 324.

^c Менее опасный, но столь же эффективный высушивающий агент Na(CH₃OCH₂CH₂O)₂AlH₂, известен под названием «витрид» (Realco Chemical Company, 783 Jersey Avenue, New Brunswick, N. J. 08902); может быть получен также через фирму Eastman Kodak, США.

Приложение III

Таблицы производных

В приведенных ниже таблицах собраны данные о свойствах распространенных органических соединений различных классов; вещества расположены в порядке увеличения их температур кипения или плавления. Эти таблицы помогут читателю подтвердить свои предположения о возможной структуре неизвестного соединения. После того как одно из них будет выбрано в качестве наиболее вероятного, необходимо обратиться к первоисточникам для рассмотрения полного перечня производных этого соединения и для обсуждения их свойств (гл. 1). Таблицы производных не претендуют на полноту. Одна из причин этого состоит в том, чтобы заставить студента обратиться к литературным источникам и продолжить изучение специфических путей превращения избранных соединений в их производные. Такой способ идентификации неизвестных веществ повысит шансы студентов на успех. Пути исследования, предложенные в гл. 6, являются компромиссными, предполагающими использование максимально возможного числа соединений из различных классов. Тем не менее очевидно, что во многих случаях эти пути неудовлетворительны, и здесь следует применять более подробные методики, найденные при исследовании соответствующих соединений. Другая причина неполноты таблиц связана с содержанием самого курса, который предполагает, что студенты имеют достаточный практический опыт поиска литературы и работы с ней.

Естественно, что при описании соединений в литературе обычно дается интервал значений температур кипения или плавления. Чтобы избежать излишней загроможденности таблиц, в них приведены только верхние значения интервала температур кипения и плавления, округленные до целых градусов. Если не указано особо, то значения удельной массы приведены для температуры 20°C относительно воды при 4°C. Показатели преломления даны для D-линии натрия при 20°C.

Студенты должны помнить, что полученное значение температуры плавления может в определенных пределах зависеть от наблюдателя и от метода ее определения, поэтому часто в литературе приводятся несколько различных значений для одной константы. Обычно в таких случаях в таблице приведено наибольшее значение, хотя это может привести к серьезным ошибкам. Следовательно, для выяснения деталей студент должен обратиться к оригинальной литературе. Необходимо помнить, что многие из этих соединений токсичны (см. приложение IV).

Ацетали (жидкие)

Ацеталь	Т. кип., °C	Ацеталь	Т. кип., °C
Диметоксиметан (метилаль)	45	1,3-Диоксан	105
1,1-Диметоксизтан	64	2-Метил-1,3-диоксан	110
2-Метил-1,3-диоксолан	82	1,1-Дизопропоксизтан	122
Диэтоксиметан (этилаль)	89	1,1-Диэтоксипропан	124
1,1-Диэтоксизтан (ацеталь)	102	1,1-Диэтоксипропан-2	126

Продолжение

Ацеталь	Т. кип., °C	Ацеталь	Т. кип., °C
Ди- <i>n</i> -пропоксизтан	140	Ди- <i>n</i> -бутоксизтан	181
1,1-Диэтоксизтан	143	1,1-Диэтокси-2,2-дихлорэтан	184
1,1-Ди- <i>n</i> -пропоксизтан	148	1,1-Ди- <i>n</i> -бутоксизтан	186
1,1-Диэтокси-2-хлорэтан	157	α,α -Диметокситолуол	199
1,1-Диэтокси-2-бромэтан	170	Ди- <i>n</i> -пентоксизтан	219
1,1-Ди-втор-бутоксизтан	171	α,α -Диэтокситолуол	222
1,1-Диизобутоксизтан	176	1,1-Ди- <i>n</i> -пентоксизтан	222

Ангидриды и галогенангидриды кислот (жидкие)

Соединение	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C	
		амид	ангидрид
Ацетилфторид	21	82	114
Трифторуксусный ангидрид	39		
Пропионилфторид	45	81	106
Ацетилхлорид	55	82	115
Оксалилхлорид	64	419 (разл.)	245
Бутирилфторид	67	115	96
Акрилилхлорид	76	85	105
Пропионилхлорид	80	79	103
Ацетилбромид	81	82	115
Изобутирилхлорид	92	129	105
<i>n</i> -Бутирилхлорид	100	115	90
Пропионилбромид	103	81	106
Хлорацетилхлорид	105	119	134
Дихлорацетилхлорид	107	98	118
Ацетилдодид	108	82	114
Метоксиацетилхлорид	113	97	58
Изовалерилхлорид	115	135	109
Трихлорацетилхлорид	115	141	94
Метилэтилацетилхлорид	116		
Кротонилхлорид	126	161	118
Пропионилдодид	127	81	106
<i>n</i> -Валерилхлорид	127	106	63
Хлорацетилбромид	127	119	134
Бромацетилхлорид	127	91	131
Бутирилбромид	128	115	96
Уксусный ангидрид	138	82	115
Изовалерилбромид	140	135	
Изокапроилхлорид	147	121	112
Бутирилдодид	148	115	96
Бромацетилбромид	149	91	131
α -Бромпропионилбромид	153	123	99
<i>n</i> -Капроилхлорид	153	98	95
Смешанный ангидрид уксусной и пропионовой кислот	154		

Продолжение

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С	
		амид	анилид
Бензоилфторид	159	128	160
Фумарилхлорид	160	267 (разл.) (дн)	
Пропионовый ангидрид	168	79	103
n-Гептоилхлорид	176	94	71
Изомасляный ангидрид	182	128	105
Сукцинилхлорид	190 (разл.)	242	226
n-Масляный ангидрид	191	115	90
Бензоилхлорид	197	128	160
Фенацилхлорид	210	154	117
Цитраконовый ангидрид	213	187 (разл.)	175
n-Валериановый ангидрид	215	106	63
Изовалериановый ангидрид	215	135	
Дихлоруксусный ангидрид	216 (разл.)	98	118
Бензоилбромид	218	128	160
n-Хлорбензоилхлорид	222	179	194
m-Метоксибензоилхлорид	224		
m-Хлорбензоилхлорид	225	134	122
o-Хлорбензоилхлорид	238	142	114
m-Бромбензоилбромид	243		
Кротоновый ангидрид	248	160	118
o-Метоксибензоилхлорид	254	128	62
Капроновый ангидрид	257	100	95
n-Гептаиновый ангидрид	258	96	71
Фталоилхлорид (симм)	276	220	169

Ангидриды и галогенангидриды кислот (твердые)

Соединение	Т. пл., °С	Т. пл. производного, °С		
		кислота	амид	анилид
n-Хлорбензоилхлорид	16	242	179	194
Сукцинилхлорид	16	188	242	226
o-Нитробензоилхлорид	20	146	174	155
Стеарилхлорид	22	69	108	33
Анизилхлорид	26	184	162	168
Ангидрид <i>цис</i> -циклогексан-1,2-ди- карбоновой кислоты	32	192 (разл.)		
m-Нитробензоилхлорид	35	140	143	153
Циннамоилхлорид	36	133	142	153
o-Толуиловый ангидрид	39	105	143	
n-Бромбензоилбромид	42		189	197
Бромуксусный ангидрид	42	50	91	131
Бензойный ангидрид	42	121	128	160
Лауриновый ангидрид	42	44	110	78

Продолжение

Соединение	Т. пл., °С	Т. пл. производного, °С		
		кислота	амид	анилид
Хлоруксусный ангидрид	45	62	120	134
2,4-Динитробензоилхлорид	46		203	
Глутаровый ангидрид	56	97	176	224
Малеиновый ангидрид	56	130	153	187
n-Иодбензоилбромид	60		217	210
3,5-Динитробензоилбромид	60		183	234
Итаконовый ангидрид	68	165 (разл.)	192	190
Стеариновый ангидрид	70	70	109	95
m-Толуиловый ангидрид	71	113	94	126
Фенилуксусный ангидрид	72	76	156	116
3,5-Динитробензоилхлорид	74	202	183	234
n-Нитробензоилхлорид	75	241	201	204
o-Хлорбензойный ангидрид	79	142	142	114
Дифенилкарбамидхлорид	85		189	
m-Хлорбензойный ангидрид	95	158	134	122
n-Толуиловый ангидрид	95	179	160	145
4-Нитрофталевоый ангидрид	119	165	200 (разл.)	192
Янтарный ангидрид	120	188	242	
Кориичный ангидрид	130	133	142	153
Фталевый ангидрид	131	184	149	
o-Нитробензойный ангидрид	135	146	176	158
α-Нафтойный ангидрид	146	162	205	161
m-Нитробензойный ангидрид	160	140	143	154
3-Нитрофталевоый ангидрид	162	218	201 (разл.) (дн)	234 (дн)
1,2-Нафтойный ангидрид	169	175 (разл.)	265 (разл.)	
n-Нитробензойный ангидрид	189	241	201	211
n-Хлорбензойный ангидрид	194	240	179	194
d-Камфарный ангидрид	221	187	192	210
2,3-Нафтойный ангидрид	246	241 (разл.)		
Тетрахлорфталевоый ангидрид	256	250 (разл.)		
1,8-Нафтойный ангидрид	274			
Тетрабромфталевоый ангидрид	275	266		
Тетранодфталевоый ангидрид	318	327		

Карбоновые кислоты (жидкие)

Кислота	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С			
		анилид	n-толуи- дид	n-нитро- бензидо- вый эфир	n-бром- фенил- ловый эфир
Тиоуксусная	93		76	130	
Муравьиная	101		47	53	135
Уксусная	118		114	147	85

Продолженi

Кислота	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С			
		анилид	п-толуи- дид	п-нитро- бензило- вый эфир	п-бром- фенил- ловый эфир
Акриловая	140	104	141		
Пропионовая	140	103	124	31	63
Пропиоловая	144 (разл.)				
Изомасляная	155	105	104		77
Метакриловая	163	87			
н-Масляная	163	95	72	35	63
Пивалиновая	164	129	120		76
Пировиноградная	165 (разл.)	104	109		
Кротоновая (цис)	165 (разл.)	102	132		82
3-Бутеновая	169	58			
Этилметилуксусная	176	110	93		55
Изовалериановая	176	109	109		68
Хлоруксусная	185	134	120		105
α-Хлорпропионовая	186	92	124		
н-Валериановая	186	63	70		75
2,2-Диметилбутановая	187	92	83		
Дихлоруксусная	189	118	153		99
Диэтилуксусная	193	124	116	66	
Изокапроновая	195	111	63		79
d,l-2-Метилпентановая	196	95	81		
3-Метилпентановая	197	87	75		
Тиглиновая	198	77	76	64	68
α-Бромизомасляная	200				
Метоксиуксусная	203	58			
н-Капроновая	205	95	75		72
α-Бромпропионовая	205	99	125		
Этоксуксусная	206		32		105
Бромуксусная	208	131	91	88	
2-Этилпентановая	209	94	129		
2-Метилгексановая	210	98	85		
α-Бром-н-масляная	217 (разл.)	98	92	49	
4-Метилгексановая	218	77			
Гептановая	224	71	80		72
α-Этил-н-капроиновая	224				
α-Бромизовалериановая	230				
Гексагидробензойная	232	142			
Дибромуксусная	234				
н-Каприловая	236	57	70		67
α-Бром-н-капроновая	240				
Левулиновая	250 (разл.)	102	109	61	84
Пеларгоновая	253	57	84		68
α-Фенилпропионовая	265				
Каприновая	270	62	78		67
Ундекановая	275 (разл.)	71	80		68
β-Фенилпропионовая	280	92		36	
Ундециленовая	295				

Карбоновые кислоты (твёрдые)

Кислота	Т. пл., °С	Т. пл. производного, °С			
		анилид	амид	п-нитро- бензило- вый эфир	п-бром- фенил- ловый эфир
Олеиновая	16	41	76		40
Метакриловая	16	87	106		
d,l-Молочная	18	59	74		112
β-Бромизомасляная	22				
Тиобензойная	24				
α-Бромпропионовая	24	99	123		
Ундециленовая	24		85		
Ундекановая	29	71	103		68
Гексагидробензойная	30	142	186		
Каприновая	30	62	108		67
Фторуксусная	32		108		
Левулиновая	33	102	108	61	84
Пивалиновая	35	129	154		76
α-Метилгидрокориичная	37		109		
2-Фенилмасляная	42		86		
β-Хлорпропионовая	42		101		
Лауриновая	43	76	98		76
Тридекановая	44	80	100		75
α-Бромизовалериановая	44		133		
Ангеликовая	46	126	128		
Дибромуксусная	48		156		
β-Фенилпропионовая (гидро- коричная)	48	92	82	36	104
α-Бромизомасляная	49		148		
Бромуксусная	50	131	91	88	
Элаидиновая	51		93		65
γ-Фенилмасляная	52		84		
Мыристиновая	54	84	102		81
Трихлоруксусная	57	94	141	80	
Маргаритовая	60		106	49	83
β-Бромпропионовая	62				
Пальмитиновая	62	90	106	42	86
Хлоруксусная	63	134	120		105
Тиглиновая	64	77	76	64	68
α,β-Дибромпропионовая	64		130		
Циануксусная	66	198	123		
Хаульмугровая	68	89	106		
Стеариновая	69	93	108		90
Кротоновая (транс)	72	118	160	67	96
Фенилуксусная	76	117	154	65	89
Гликолевая	79	96	120	107	142
α-Оксизомасляная	79	136	98	80	
β-Иодпропионовая	82		101		
Иодуксусная	84	143	95		
α-Бензонилмасляная	87		149		
Дибензилуксусная	89	155	128		
о-Бензилбензойная (гидрат)	90	195	165	100	
Цитраконовая	91	175	187 (разл.)	71	
Феноксуксусная	96	99	101		148

Продолжение

Кислота	Т. пл., °C	Т. пл. производного, °C			
		анилид	амид	п-нитро-бензиль-эфир	п-бром-фенил-эфир
Фталальдегидная	97				
Глутаровая	97	224	174	69	137
Гомовератровая (безв.)	99		147		
I-Яблочная	100	197	102 (моно)	124	179
			156 (дн)		
Лимонная (гидрат)	100	199	210	102	148
o-Метоксibenзойная	100	131	128		113
Щавелевая (гидрат)	101	257	419 (разл.)	204	242 (разл.)
o-Толуиловая	102	125	142	91	57
Пимелиновая	105	155			137
Азелаиновая	106	185	175	44	131
m-Толуиловая	110	125	97	86	108
Этилмалоновая	111	150	214	75	
Метилянтарная	115	200	165 (моно)		
			225 (дн)		
β-Бензилпропионовая	116	150	125		
n-Изопропилбензойная	116		133		
d,l-Троповая	117		169		
Бензилмалоновая	117 (разл.)	217	225	119	
d,l-Миндальная	118	151	133	124	
m-Нитрофенилуксусная	120		110		
Бензойная	121	160	128	89	119
Трихлормолочная	124	164	145		
Аконитовая	125	170 (разл.)			
		(моно)			
		200 (разл.)			
		(дн)			
Диэтилмалоновая	125		224 (дн)	91 (дн)	
3-Нитросалициловая (гидрат)	125		145		
o-Бензилбензойная	126	195	165	100	
γ-Бензоилмасляная	127				
2,4-Диметилбензойная	127		179		
Малеиновая	130	187	153	89	168
o-(n-Толуил)бензойная	130				
d,l-Яблочная	131		163 (дн)		
2,5-Диметилбензойная	132		186		
Фурановая (пирозлизевая)	133	123	141	133	138
Себацтиновая	133	198	210	72	147
d- или l-Миндальная	133		122		
Коричная	133	153	147	116	145
α-Нафтилуксусная	133	155	181		
Малоновая	133 (разл.)	224	170	85	
Ацетондикарбоновая	135 (разл.)	135			
Ацетилсалициловая	135	136	138	90	
Метилмалоновая	135 (разл.)	182	217	75	
Фенилпропиоловая	136	125	102	83	
Глутионовая (цит)	136	135 (моно)			
Глутионовая (транс)	138	167 (моно)			
		228 (дн)			

Продолжение

Кислота	Т. пл., °C	Т. пл. производного, °C			
		анилид	амид	п-нитро-бензиль-эфир	п-бром-фенил-эфир
2,6-Дихлорбензойная	139		202		
o-Хлорбензойная	140	114	139	106	106
m-Нитробензойная	140	153	142	142	132
мезо-Винная	140		190		
Пробковая	140	187	216	85	144
Фурилакриловая	141		168		
o-Нитрофенилуксусная	141		161		
β-Нафтилуксусная	142		200		
3-Нитросалициловая	144		145		
Дифенилуксусная	145	180	167		
o-Нитробензойная	146	155	174	112	107
Фталоновая (безв.)	146	176 (моно)	α 179		
		208 (дн)	β 155		
o-(n-Толуил)бензойная	146		176		
n-Оксифенилуксусная	148		167		
o-Бромбензойная	150	141	155	110	
Бензиловая	150	175	154	99	152
Адипиновая	152	235	220	106	154
n-Нитрофенилуксусная	152		198		207
2,5-Дихлорбензойная	153		155		
Лимонная	153		210 (разл.)	102	148
m-Бромбензойная	155	146	155	105	
2,4,6-Триметилбензойная	155		188		
Салициловая	157	134	139	96	140
m-Хлорбензойная	158	122	134	107	116
2,4-Дихлорбензойная	160				
o-Иодбензойная	162	142	184	111	110
α-Нафтойная	162	161	205		135
Тносалициловая	163				
2,3-Дихлорбензойная	164		130		
3,4-Диметилбензойная	164		200 (разл.)		
4-Нитрофталевая	165	192	192 (дн)	91	117
Итаконовая	165 (разл.)	190	133		
Мезитиленовая	166		207 (разл.)		138
Трикарбалииловая	166	252			
d,l-Дибромянтарная	167		211 (дн)		
d,l-Фенилянтарная	167	222 (дн)	195	163	216
d- или l-Винная	169	180	197		
3,5-Динитросалициловая	173	181	158	104	153
n-Толуиловая	177	140			162
2,4-Крезотовая	178		294 (разл.)		
Ацетиленидикарбоновая	179		164		
Вератровая (безв.)	181	166	154		
n-Фторбензойная	182		156		
4-Хлор-3-нитробензойная	182	131	203	142	158
2,4-Динитробензойная	183		162	132	152
Анисовая	184	168	195		
β-Нафтойная	185	173			

Продолжение

Кислота	Т. пл., °C	Т. пл. производного, °C			
		анилид	амид	п-нитробензил-ловый эфир	п-бромфенил-ловый эфир
Ацетилянтрилиловая	185	167	171		
d-Камфарная	187	203	192	66	
Гиппуровая	187	208	183	136	151
m-Иодбензойная	187		186	121	128
Янтарная	188	226	242	88	211
3-Нитроанисовая	190	163			
Аконитовая	191		250 (разл.)	76	186
Диметилмалоновая	193 (возг.)		269 (ди)	84	
Протокатехоловая	194 (разл.)	166	212	188	
m-Нитрокориная	199		196	174	173
2-Хлор-3,5-динитробензойная	199				
m-Оксибензойная	201	155	170	106	176
3,5-Динитробензойная	202	234	183	157	
Мезаконовая	202	185	176	134	
d,l-Винная	204		226	147	
n-Кумариновая	206		194		
Фталевая	206 (разл.)	169	149	155	153
o-Кумариновая	207		209 (разл.)	152	
Ванилиновая	207		140		
n-Оксибензойная	213	202	162	198	191
β-Резорциловая	213	127	222	189	
Слизевая	213 (разл.)			310	225
n-Цианбензойная	214	179		189	
Пипериновая	216			145	
3-Нитрофталева	218	234	201	189	
2,4,6-Тринитробензойная	220 (разл.)		264 (разл.)		
2-Оксн-3-нафтойная	222	249	218		
1-Оксн-2-нафтойная	226		218		
5-Нитросалициловая	227	224	225		
Метилминодруксусная	227 (разл.)		169		
Дифеновая	228	230	212	183	
Пиперониловая	229		169		
o-Нитрокориная	240		185	132	141
Галловая	240 (разл.)	207	245		
Мезаконовая	241	186 (ди)	177 (ди)	134	
n-Нитробензойная	241	217	201	168	137
n-Хлорбензойная	242	194	179	129	
Тетрахлорфталева	250 (разл.)			180	
n-Бромбензойная	251	197	189	139	
Хелидоиновая	262				
n-Иодбензойная	265	210	217	141	147
n-Нитрокориная	285		204	186	
Меллитовая	288 (разл.)				
Изофталева	300		280	215	186
Терефталева	300 (возг.)	337		263	225
Фумаровая	302	314	266 (разл.)	151	
Тримезиновая	350	120 (разл.)	365 (разл.)		197

Спирты (жидкие)

Спирт	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C		
		α-нафтил-уретан	фенил-уретан	3,5-динитро-бенаот
Метилловый (метанол)	66	124	47	107
Этиловый (этанол)	78	79	52	93
Изопропиловый	83	106	88	122
трет-Бутиловый	83	101	136	142
Бутен-3-ол-2	96			
Аллиловый	97	109	70	48
n-Пропиловый	97	80	51	74
втор-Бутиловый	99	97	65	75
трет-Пентиловый	102	71	42	117
Изобутиловый	108	104	86	86
Метилизопропилкарбинол	113	112	68	76
n-Бутиловый	116	71	63	64
Диэтилкарбинол	116	71	48	97
Пентанол-2	119	76		61
2-Метилпентанол-2	121		239	72
Этиленгликоль, монометило- вый эфир	125	113		
1-Хлорпропанол-2	127			83
3-Метилпентанол-3	128		50	
втор-Бутилкарбинол	128	97		62
Этиленхлоргидрин	129	101	51	92
Изопентиловый	130	67	55	62
4-Метилпентанол-2	131	88	143	65
2-Хлорпропанол-1	132			76
Этиленгликоль, моноэтиловый эфир	135	67		
Гексанол-3	135			77
n-Пентиловый	138	68	46	46
Циклопентанол	140	118	132	115
Триэтилкарбинол	142			
Ацетонн	145			
Окснацетон (ацетол)	146			
2-Метилпентанол-1	148	76		51
3-Этилбутанол-1	149			51
2-Бромэтанол	150	86	76	
Гептанол-3	156			
Ди-n-пропилкарбинол	156	80		64
n-Гексиловый	156	59	42	58
Циклогексанол	160	128	82	112
Гептанол-2	160	54		49
Триметиленхлоргидрин	161 (разл.)	76	38	77
2-Метилциклогексанол	165	155	103	
Фурфурильловый	170	129	45	80
Этиленгликоль, моно-n-бутн- ловый эфир	171			
Пинакон	172		215	
4-Метилциклогексанол	174	160	125	130
3-Метилциклогексанол	175	122	96	

Продолжение

Спирт	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C		
		α -нафтил-уретан	фенил-уретан	3,5-динитро-бензоат
Диизобутилкарбинол	175			47
n-Гептиловый	176	62	68	129
1,3-Дихлорпропанол-2	176	115	73	
Триметиленбромгидрин	176 (разл.)	73		
2-Метилпропандиол-1,2	178		141	
Тетрагидрофурфурниловый	178		61	84
Октанол-2	179	63	114	32
2,2-Дибромэтанол	181			96
Циклогексилкарбинол	182	110		
2,3-Дихлорпропанол-1	182	93	73	
Бутандиол-2,3	183		201 (ди)	
2-Этилгексанол-1	184	61	34	
Пропиленгликоль	188		153	
Бутирол	190			61
n-Октиловый	192	66	74	
Диэтиленгликоль, мономети- ловый эфир	193			
Нонанол-5	194			
2-Метилпентандиол-2,4	196			169
Этиленгликоль	197	176	157	
Линалоол	197	53	65	
Нонанол-2	198	56		43
Диэтиленгликоль, моноэтило- вый эфир	202			
Метилфенилкарбинол	203	106	94	95
Бензиловый	205	134	78	112
Бутандиол-1,3	208	184		
Деканол-2	211	69		44
3-Хлорпропандиол-1,2	215 (разл.)		62	52
n-Нонилловый	215	65	137	164
Триметиленгликоль	216	164		
Бензилдиметилкарбинол	216			
m-Толлилкарбинол	217	116	96	
Метил-n-толилкарбинол	219		79	108
β -Фенилэтиловый	219	119	77	(α , β -дибром- пропионовая кислота 64 °C)
2,3-Дибромпропанол-1	219			
Этилфенилкарбинол	219	102		
1,3-Дибромпропанол-2	219 (разл.)		84	
d,l- α -Терпинеол	221	152	113	79
Цитронеллол	222			(β -метиладипи- новая кис- лота, 89 °C)
Изопропилфенилкарбинол	224	117		62
Гераннол	229	47		
Диэтиленгликоль, моно-n-бу- тиловый эфир	231			

Продолжение

Спирт	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C		
		α -нафтил-уретан	фенил-уретан	3,5-динитро-бензоат
n-Дециловый	231	71	60	57
3-Фенилпропанол	237		45	92
Пентаметиленгликоль	238	147 (ди)	164 (ди)	
Ундециловый	243		62	
Диэтиленгликоль	245			149
Этиленгликоль, монофенило- вый эфир	245			
o-Метоксibenзиловый	247	136		
Коричный	250	114	90	121
Глицерин	290 (разл.)	191	180	(трибензоат, 76 °C)
Бензгидрол	297	136	140	141

Спирты (твердые)

Спирт	Т. пл., °C	Т. пл. производных, °C		
		α -нафтил-уретан	фенил-уретан	различные
Ацетон	15			Фенилозазон 243 (разл., 3,5-Динитробензоат 112
Циклогексанол	16	128	82	
Трихлорэтиловый	19	120	87	
Лауриловый	24	80	74	3,5-Динитробензоат 60
n-Метоксibenзиловый	25		94	Анисовая кислота 184
m-Нитробензиловый	27			
Гексадиен-2,4-ол-1	31		79	3,5-Динитробензоат 85
Коричный	33	114	90	3,5-Динитробензоат 121
Пинакон	35		215	симм-Тетраметилди- хлорэтан 160
α -Терпинеол	35	147	112	3,5-Динитробензоат 78
o-Толлилкарбинол	36		79	
Миристиловый	39		71	4'-Иодбифенилуретан 146
d,l-Феихиловый	39	149	104	n-Нитробензоат 109
(-)-Ментол	42	128	111	Бензоат 55
Пинаконгидрат	46			
Цетиловый	50	82	73	3,5-Динитробензоат 66
Неопентиловый	53	100	144	
Пиперонилловый	58		102	
n-Толлилкарбинол	60			
1,2-Дифенилэтанол	67			
Бензгидрол	69	136	140	Бензоат 88
Эритрит	72			
o-Нитробензиловый	74			

Продолжение

Спирт	Т. пл., °C	Т. пл. производных, °C		
		α -изфтил-уретан	фенил-уретан	различные
2,2,2-Трибромэтиловый	80			<i>n</i> -Нитробензоат 129
Фенацетил	86			
<i>o</i> -Оксибензиловый	87			Ацетат 99
<i>n</i> -Нитробензиловый	93			Гидрохлорид 50
(+)-Сорбит	98			Гидрохлорид 50
Терпин	102			(см. Кетоны)
Терпингидрат	117			Ацетат 127
Бензонин	133	140	165	Бензоат 150
Ситостерин	137			Трифенилметан 92
(-)-Холестерин	148	160	168	Ацетат 180
Трифенилкарбинол	162			Гексаацетат 120
Эргостерин	165		303	
(+)-Маннит	166			
Бензпинакон	186			
Дульцит	189			
(+)-Борнеол	208	132	138	<i>n</i> -Нитробензоат 137
Инозит	225			Гексаацетат 216
Пентаэритрит	253			Тетраацетат 84

Альдегиды (жидкие)

Альдегид	Т. кип., °C	Т. пл. производных, °C				
		оксим	семикарбазон	фенилгидразон	2,4-динитрофенилгидразон	<i>n</i> -нитрофенилгидразон
Формальдегид	-21	Жидк.	169	Жидк.	166	182
Ацетальдегид	21	47	162	63	147	129
				99	168	
Пропионовый	50	40	89	Жидк.	154	124
			154			
Гляксаль	50	178	270	180	328	311
Акролеин	52		171	52	165	
				(пвразоллин)		
Изомасляный	64		125	Жидк.	182	132
α -Метилакролеин	73		198	74	206	
				(пвразоллин)		
<i>n</i> -Масляный	74		104	Жидк.	122	92
Пивалиновый	75	41	190		209	119
Изовалериановый	92	48	107	Жидк.	123	101

Продолжение

Альдегид	Т. кип., °C	Т. пл. производных, °C				
		оксим	семикарбазон	фенилгидразон	2,4-динитрофенилгидразон	<i>n</i> -нитрофенилгидразон
α -Метил- <i>n</i> -масляный	93		103		120	
Хлораль	98	56			131	
<i>n</i> -Валериановый	103	52			106	
Кротоновый	103	119	199	56	190	184
α -Этил- <i>n</i> -масляный	116		96		134	
Паральдегид	124					
<i>n</i> -Капроновый	128	51	106		104	
<i>n</i> -Гептановый	156	57	109		108	73
Фурфураль	161	89	202	97	229	
		74				
Гексагидробензойный	162	91	173			
α -Этил- <i>n</i> -капроновый	163		254		121	
			(разл.)			
1,2,3,6-Тетрагидробензойный	165	76	154			163
Каприловый	171	60	101		106	80
Бромаль	174	115				
Бензойный	179	35	222	158	237	
Пеларгоновый	185	64	100		100	
5-Метилфурфураль	187	син 112 анти 52	211	148	212	
Фенилуксусный	194	103	156	58	121	
Салициловый	196	57	231	142	252	
					(разл.)	
<i>m</i> -Толуиловый	199	60	213	84	211	
<i>o</i> -Толуиловый	200	49	208	101	195	
<i>p</i> -Толуиловый	204	79	221	114	239	
		110				
Цитронеллаль	206	Жидк.	82		77	
<i>o</i> -Хлорбензойный	208	75	225	86	207	
<i>m</i> -Хлорбензойный	208	70	228	134	256	
Каприновый	209	69		104		
Фенокснуксусный	215	95	145	86		
	(разл.)					
Оксикоричный	224	94	127		149	
Цитраль	228	Жидк.	164		116	
	(разл.)					
<i>m</i> -Метоксибензойный	230		233	76		171
			(разл.)			
<i>m</i> -Бромбензойный	236	72	205	141		
Анисовый (<i>p</i> -метоксибензойный)	247	α 45 α' 64 β 133	210	120	254	(разл.)
		138				
Коричный	252		215	168	255	(разл.)
Вератровый	285	95	177	121	265	

Альдегиды (твердые)

Альдегид	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C			
			оксим	семи-карбазон	фенил-гидразон	2,4-дифенил-трофейл-гидразон
Пальмитиновый	34		88	109		108
α -Нафтоный	34	292	90	221	80	
Фенилуксусный	34	195	99	156	63	121
<i>o</i> -Иодбензойный	37	206	108	206	79	
Пиперональ	37	263	110	230	100	266
						(разл.)
<i>o</i> -Метоксibenзойный	38	245	92	215		253
Стеариновый	38		89	119		110
<i>o</i> -Амнобензойный	40		135		221	
<i>o</i> -Нитробензойный	44		102	256	156	250
						(разл.)
Лаурный	45	238	78	106		106
<i>n</i> -Хлорбензойный	47	214	110	230	127	270
Хлоральгидрат	53		56	90		131
				(разл.)		
2,3-Диметоксibenзойный	54	285	99	231	138	264
						(разл.)
Фталевый	56				191	
<i>n</i> -Бромбензойный	57		син 157 анти 111	228	113	
			62	226	155	
<i>m</i> -Иодбензойный	57		120	246	124	293
<i>m</i> -Нитробензойный	58					(разл.)
						265
Вератровый	60	285	95	177	121	270
β -Нафтоный	60		156	245	206	
					(разл.)	
2,4-Диметоксibenзойный	69		106			
2,4-Дихлорбензойный	71		136			
Ваннлин	80	285	117	229	105	271
		(разл.)				(разл.)
Фенилглиоксаль	Гидрат 91	α 128 Дн 168		α 217	152	
				(разл.)	(дн)	
<i>m</i> -Оксibenзойный	105		88	199	131	260
						(разл.)
<i>n</i> -Нитробензойный	106		129	221	159	320
						(разл.)
Метальдегид	115					
<i>n</i> -Оксibenзойный	115		72	224	177	280
						(разл.)
Терефталевый	116	245	200		154	
					278	
					(дн)	
<i>d,l</i> -Глицериновый	142			160	132	167
				(разл.)	(дн)	
3,4-Диоксibenзойный	154		157	230	175	275
(пропопрокатехни)				(разл.)		(разл.)
3,5-Диоксibenзойный	157			223		

Амиды (жидкие)

Амид	Т. кип., °C	Амид	Т. кип., °C
N,N-Диметилформамид	153	Формилпиперидин	222
N,N-Диэтилформамид	176	Ацетилпиперидин	226
Формамид	195 (разл.)		

Амиды (твердые)

Амид	Т. пл., °C	Амид	Т. пл., °C
Олеанилид	41	<i>o</i> -Нитроацетанилид	92
Форманилид	46	α -Фенилпропионамид	92
Бензонлпиперидин	48	<i>n</i> -Гептамид	94
Этилкарбамат	49	4-Метил-2-нитроацетанилид	94
Малоамид	50 (моно)	N-Метил-N- α нафтацет-амид	95
N- <i>n</i> -Пропилацетанилид	50		
Дифторацетамид	52	Анилид <i>n</i> -масляной кисло-ты (бутиранилид)	95
Метилкарбамат	52		
Фенилкарбамат	53	Иодоацетамид	95
Ацетоацетамид	54	Семикарбазид	96
<i>n</i> -Бутилкарбамат	54	Метоксинацетамид	97
N-Этилацетанилид	54	Стеаранилид	97
Изобутилкарбамат	55	Трихлорацетанилид	97
N-Метил- <i>o</i> -ацетотолунд	56	<i>n</i> -Ацетокс-N-метилацет-анилид	98
Метоксинацетанилид	58		
<i>n</i> -Пропилкарбамат	60	α,α -Дихлорацетамид	98
Этилгипурат	60	Гидроцинаманилид	98
<i>n</i> -Валерианилид	63	N,N-Дифенилацетамид	101
Изоамилкарбамат	64	Метилмочевина	101
<i>m</i> -Ацетотолунд	65	<i>n</i> -Капроамид	101
Этилоксанилат	66	N-Метилацетанилид	102
Гептанилид	70	Пропионанилид	103
N,N-Дифенилформамид	73	Пируванилид	104
Винилацетанилид	73	Акриланилид	105
Олеамид	76	Гидроцинамамид	105
Пропионамид	79	Изобутиранилид	105
α,β -Диэтилкарбанилид	79	β -Фенилпропионамид	105
Аллилмочевина	80	<i>сим</i> -Диметилмочевина	106
<i>d,l</i> - α -Хлорпропионамид	80	Пальмитамид	106
Ацетамид	82	Хаульмуграмид	108
Этоксинацетамид	82	Фторацетамид	108
N-Метил- <i>n</i> -ацетотолунд	83	Стеарамид	109
Ацетоацетанилид	85	Изовалерианилид	109
Акриламид	85	<i>o</i> -Ацетотолунд	112
Аллилмочевина	85	Ацетанилид	114
<i>o</i> -Хлорацетанилид	88	<i>o</i> -Хлорбензанилид	114
<i>n</i> -Бутилоксамат	88	Этилоксамат	114
<i>d</i> -Хаульмуграмид	89	<i>n</i> -Бутирамид (амид <i>n</i> -мас-ляной кислоты)	115
Бромацетамид	91		
Изопропилкарбамат	92	Метакриламид	116

Продолжение

Амид	Т. пл., °С	Амид	Т. пл., °С
2-Бром-4-метилацетанилид	117	Гексагидробензанилид	146
α -Фенилацетанилид	117	Фенилмочевина	147
Дихлорацетанилид	118	Дифенилгуанидин	147
N-Этил- <i>n</i> -нитроацетанилид	118	4-Метил-3-нитроацетанилид	148
α -Хлорацетамид	119	Сукцинилид (анилид янтарной кислоты)	148 (моно)
α, β -Диметилкарбанилид	121	Бензилмочевина	149
о-Толуанилид	125	Нитромочевина	150 (разл.)
Сукцинимид (имид янтарной кислоты)	125	<i>n</i> -Ацетотолунд	153
<i>n</i> -Бутилэтилбарбитуровая кислота	125	N-Метил- <i>n</i> -нитроацетанилид	153
<i>m</i> -Толуанилид	126	<i>m</i> -Нитробензанилид	153
Этил- <i>n</i> -гексилбарбитуровая кислота	126	Циннаманилид	153
<i>n</i> -Метоксиацетанилид	127	Этилизоамилбарбитуровая кислота	154
α -Ацетил- β -фенилгидразин	128	<i>n</i> -Фторбензамид	154
Бензамид	128	α -Фенилацетамид	154
Изобутирамид	128	Бензиламид	155
о-Метоксibenзамид	129	о-Бромбензамид	155
Пиперин	129	<i>m</i> -Бромбензамид	155
Адиламид	130	2,5-Дихлорбензамид	155
3,4-Диметилбензамид	130	α -Нафтилацетанилид	155
Бромацетанилид	131	<i>m</i> -Нитроацетанилид	155
о-Метоксibenзанилид	131	Дибромацетамид	156
Малонанилид	132 (моно)	N-Фенилсукцинимид	156
Мочевина (карбамид)	132	Сукцинамид	157 (моно)
2,4-Диметилацетанилид	133	<i>n</i> -Бензолунд	158
<i>n</i> -Изопропилбензамид	133	N- α -Нафтилацетамид	159
Мезитиленамид	133	<i>n</i> -Толуамид	160
Хлорацетанилид	134	Бензанилид	161
<i>m</i> -Хлорбензамид	134	N- α -Нафтилбензамид	161
N- β -Нафтилацетамид	134	<i>n</i> -Аминоацетанилид	162
Фенацетин	135	α -Нафталиид	163
<i>m</i> -Бромбензанилид	136	<i>n</i> -Бромацетанилид	167
<i>m</i> -Этоксibenзамид	139	α -Бензонил- β -фенилгидразин	168
Салициламид	139	Дифенилацетамид	168
α, α, α -Трихлорацетамид	140	<i>n</i> -Оксацетанилид	169
о-Толуамид	140	Аллоксан	170 (разл.)
о-Иодбензанилид	141	<i>n</i> -Этоксibenзанилид	170
о-Бромбензанилид	141	Малеамид	170
<i>m</i> -Толилмочевина	142	Малонамид	170
Фурамид	142	β -Нафталиид	171
Циннамамид (амид коричной кислоты)	142	Этилфенилбарбитуровая кислота	172
о-Бензолотунд	142	Диаллилбарбитуровая кислота	172
<i>m</i> -Нитробензамид	143	<i>n</i> -Фенилмочевина	174
Иодацетанилид	144	Малеанилид	175
<i>n</i> -Толуанилид	145	о-Нитробензамид	176
α -Трифенилгуанидин	145	<i>n</i> -Хлорацетанилид	179
α -Бромизовалерилмочевина	146	α -Ацетил- β -метилмочевина	180
Циклогексанкарбоксанилид	146 (моно)		
Диэтилмалоламид			

Продолжение

Амид	Т. пл., °С	Амид	Т. пл., °С
Дифенилацетанилид	180	<i>d,l</i> -Фенилсукцинамид	211 (ди)
α -Нафтилацетамид	181	<i>n</i> -Иодбензамид	217
<i>n</i> -Толилмочевина	181	Ацетилмочевина	218
Диметилмочевина (несимм)	182	симм-Ди- <i>m</i> -толилмочевина	218
<i>n</i> -Иодацетанилид	182	Гидантонин	218
Тиомочевина	182	Фталамид	219 (разл.)
3,5-Динитробензамид	183	Адиламид	220 (ди)
о-Иодбензамид	183	Сахарин	220
N,N'-Диацетил-о-фенилендиамин	185	<i>d,l</i> -Фенилсукцинамид	222 (ди)
Циклогексанкарбоксамид	186	Диэтилмалоламид	224 (ди)
Гексагидробензамид	186	Малонанилид	225 (ди)
<i>m</i> -Иодбензамид	186	Сукцинамид	226
Гиппуровая кислота	187	Нитрогуанидин	230 (разл.)
Диэтилбарбитуровая кислота	188	Фталамид	233
<i>n</i> -Бромбензамид	189	Кофеин	234
Дифенилмочевина (несимм)	189	3,5-Динитробензанилид	234
N,N'-Диацетил- <i>m</i> -фенилендиамин	191	Терефталанилид	237
β -Нафтамид	192	Карбанилид (симм-дифенилмочевина)	238
о-Толилмочевина	192	<i>n</i> -Окси-N-метилацетанилид	240
Биурет	192 (разл.)	Барбитуровая кислота	245
<i>n</i> -Хлорбензанилид	194	Сукцинамид	250
2-Метил-4-нитроацетанилид	196	симм-Ди-о-толилмочевина	250
Изатин	200	Оксаилид	257
Метилсукцинамид	200 (ди)	Теофиллин	264
β -Нафтилацетамид	200	2,4,6-Тринитробензамид	264 (разл.)
<i>n</i> -Нитробензамид	201	Фумарамид	266 (разл.)
Этилизопропилбарбитуровая кислота	201	симм-Ди- <i>n</i> -толилмочевина	268
<i>n</i> -Этоксibenзамид	202	симм-Диафтилмочевина	287
2,6-Дихлорбензамид	202	Креатинин	292 (разл.)
2,4-Динитробензамид	205	N,N'-Диацетил- <i>n</i> -фенилендиамин	300
N-Фенилфталимид	207	Фумаранилид	314
Диазидаидиамид	210	Креатин	315 (разл.)
<i>n</i> -Иодбензанилид	210	Теобромин	337 (возг.)
<i>n</i> -Нитроацетанилид	210	Ксантин	360
<i>n</i> -Нитробензанилид	211	Оксамид	419 (разл.)
		Мочевая кислота	Разл.

Первичные амины (жидкие)

Амин	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С			
		бензол-сульфон-амид	бензамид	<i>n</i> -толуол-сульфон-амид	фенилтиомочевина
Метиламин	-6	30	80	75	113
Этиламин	19	58	71	63	106
Изопропиламин	33	26			101

Продолжение

Амни	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С			
		бензол-сульфон-амид	бензамид	п-толуол-сульфон-амид	фенилтиомочевина
трет-Бутиламин	46		134		120
n-Пропиламин	49	36	84	52	63
Алсиламин	56	39		64	98
втор-Бутиламин	63	70	76	55	101
Изобутиламин	69	53	57	78	82
n-Бутиламин	77		42		65
Изопентиламин	95			65	102
n-Пентиламин	104				69

Первичные амины (жидкие)

Амни	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С				
		бензол-сульфон-амид	ацет-амид	бенз-амид	п-толуол-сульфон-амид	фенилтиомочевина
Этилендиамин	116	168	172	249	160	102
1,2-Диаминпропан	120		139	192	103	
n-Гексиламин	128	96		40		77
Циклогексиламин	134	89	104	149		148
1,3-Диаминпропан	136	96	126	147	148	
n-Гептиламин	155					75
1,4-Диаминбутан	160					168
2-Оксиэтиламин	171					135
1,5-Диаминпентан	178	119				148
n-Октиламин	180					
Анилин	183	112	114	160	103	154
Бензиламин	184	88	60	105	116	156
n-Фенилэтиламин	185		57	120		
α-Фторанилин	188		152	185		
β-Фенилэтиламин	198	69	114	116		135
o-Толуидин	199	124	112	143	108	136
m-Толуидин	203	95	65	125	114	94
l-Ментиламин	205		145	156		135
o-Хлоранилин	207	129	87	99	105	156
4-Амино-1,3-диметилбензол	212	128	133	192		133
2-Амино-1,4-диметилбензол	215	138	139	140	119	148
m-Этиламин	215					
2-Амино-1,3-диметилбензол	216		176	168		204
o-Этиламин	216		111	147		
n-Этиламин	216		94	151		104
o-Амино-N,N-диметиланилин	217					
5-Амино-1,3-диметилбензол	220	136	144			153
2,3-Диметиланилин	222		136	189		
o-Броманилин	229		99	116		146
o-Фенетидин	229	102	79	104		137

Продолжение

Амни	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С				
		бензол-сульфон-амид	ацет-амид	бенз-амид	п-толуол-сульфон-амид	фенилтиомочевина
m-Хлоранилин	230	121	72	120		124
4-Амино-3-бромтолуол	240		117	149		154
5-Хлор-2-аминотолуол	241		140			
2-Амино-4-изопропилтолуол	242		71	102		
Фенилгидразин	243	148	128	168	151	172
o-Амино-N-метиламин	245					
m-Фенетидин	248		97	103	157	138
m-Анизидин	251		81		68	
m-Броманилин	251		87	136		143
n-Фенетидин	254	143	135	173	106	136
3-Бром-2-метиламин	255		163	177		
Изогуридин	255		211			
3-Бром-4-метиламин	257					
n-Амино-N-метиламин	258			165		
Метилантрамин	260	107	101	100		
(разл.)	262					
n-Амино-N,N-диэтиламин	262					
Этиламин	265	92	61	98		
(разл.)	275					
α-Тетрагидро-α-нафтиламин	275		158			
α-Тетрагидро-β-нафтиламин	275		107			
Этил-m-аминобензоат	294		110	148		

Первичные амины (твердые)

Амни	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С				
			бензол-сульфон-амид	ацетил-производное	бензамид	п-толуол-сульфон-амид	фенилтиомочевина
Этиламин	13	265 (разл.)	92	61	98		
2-Амино-1,4-диметилбензол	15	215	138	139	140	119	
m-Броманилин	18	251		87	136		97
Фенилгидразин	19	243	148	128	168	151	172
Метилантрамин	24	260	107	101	100		
(разл.)							
Изогуридин	24	255		211			
4-Амино-3-бромтолуол	26	240		117	149		154
1,4-Диаминбутан	27	159		137 (ди)	177 (ди)		
m-Иоданилин	27			119	157	128	
5-Хлор-2-аминотолуол	29	241		140			
3-Аминифенил	30			148			

Продолжение

Амин	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С				
			бензолсульфонид	ацетил-производное	бензамид	п-толуол-сульфонид	фенилтио-мочевина
о-Броманилин	31	250		99	116		146
несимм-Дифенилгидразин	34			184	192		
п-Амино-N-метиланили	36	258		63	165		
аг-Тетрагидро-β-нафтиламин	38	275		107			
5-Хлор-4-амино-1,2-диметил-бензол	40				148		
п-Амино-N,N-диметиланили	41	262		130	228		
2-Амино-6-метилпиридин	41			90	90		
1,6-Диаминогексан	42		154 (ди)		155		
2,4'-Диаминобифенил	45	363		202	278		
п-Толуидин	45	200	120	153	158	117	141
2-Аминобифенил	45	299		119	86		
4-Амино-1,2-диметилбензол	49	226	118	99		154	
2,5-Дихлоранилин	50	251		132	120		
α-Нафтиламин	50	300	167	159	160	157	165
2-Амино-3,5-дихлортолуол	50			186			
4-Аминобифенил	53	302		171	230		
2-Аминопиридин	56			109	165		
о-Иоданилин	56				139		
п-Бутил-п-аминобензоат	56						
п-Анизидин	57	243	95	127	154	114	154
2-Амино-5-бромтолуол	59			156			
4-Амино-3,5-дихлортолуол	60						
2,3-Диаминотолуол	61	255					
п-Иоданилин	62			183	222		153
м-Фенилсидиами	63	283	194	191	240	172	
п-Амино-N-метилацетанилид	63						
2,4-Дихлоранилин	63	245	128	145	117	126	
3-Аминопиридин	64	252		133	119		
2,5-Диаминотолуол	64			120			
п-Толилгидразин	65			121	146		
п-Броманилин	66	245 (разл.)	134	167	204	101	148
1,8-Диаминонафталин	67						
Псевдокумидин	68	235	136	161	167		
п-Хлоранилин	70	232	121	179	192	95	152
о-Нитроанилин	71		104	92	94		142
2-Хлор-3,5-диаминотолуол	73			228			
4-Нитромезидин	75		163	191	169		
4-Аминодифениламин (безводный)	75			158	203		
4-Амино-5-нитро-1,3-диметил-бензол	76			173	185		
4-Амино-2-нитротолуол	77		160	148	172	164	145
2,4,6-Трихлоранилин	77	262		204	174		
3,5-Дибром-4-аминотолуол	78			183			

Продолжение

Амин	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С				
			бензолсульфонид	ацетил-производное	бензамид	п-толуол-сульфонид	фенилтио-мочевина
2,4-Диброманилин	79						
2,4-Диаминофенол	79 (разл.)						
2-Аминодифениламин	80						
3-Амино-6-хлортолуол	83	241		91			
2,6-Диброманилин	83			210			
2,4-Диаминохлорбензол	88			170	178	215 (ди)	
				(моно) 243 (ди) 110			
Этил-п-аминобензоат	89				148		
3,4-Диаминотолуол	89	265					
2-Метил-6-нитроанилин	91			157	167		
3-Аминохинолин	94			172			
п,п'-Диаминодифенилметан	94			228			
2-Метил-3-нитроанилин	95			158			
6-Хлор-2,4-диброманилин	95			227	192		
1,2-Диаминонафталин	95			234	291		
2,4-Диоданилин	96				181		
Семикарбазид	96			165	225		
8-Нитро-1-нафтиламин	97		194	191			
2-Амино-4-метилпиридин	98		103	114			
4-Хлор-1-нафтиламин	98			184			
2,4-Диаминотолуол	99	280	178	224	224	192	
о-Фенилсидиами	102	256	185	185	301	201	
2,6-Диаминотолуол	105			203 (ди) 167	205	203	
п-Аминоацетофенон	106	295	128	167			
п-Бромфенилгидразин	106						
2-Амино-4-нитротолуол	107		172	150			
Н-Фенил-β-нафтиламин	108			93	148		
β-Нафтиламин	112	300	102	132	162	133	129
м-Нитроанилин	114	284	136	155	155	138	160
4-Бром-8-нитро-1-нафтиламин	116			202			
4-Амино-3-нитротолуол	116		102	96	148	166	
2,4,6-Триброманилин	119	300	127 (ди) 232 (моно) 183	198			
5-Нитро-1-нафтиламин	119			220			
1,4-Диаминонафталин	120			303	280		
м-Аминофенол	122			101 (ди) 148 (моно) 159	153	157	156
4-Амино-6-нитро-1,3-диметил-бензол	123		149		200		

Продолжение

Амми	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C				
			бензолсульфон-амид	ацетил-производное	бензамид	п-толуол-сульфон-амид	фенил-тиомочевина
<i>p</i> -Аминобензофенон	124	360		153	152		
<i>p</i> -Аминоазобензол	125			144			
1-Нитро-2-нафтиламин	126		156	124		159	
Бензидин	127	400	232	317	352	243	
<i>o</i> -Толидин	129			314	265		
2-Амино-5-нитротолуол	130		158	198	174	174	
3-Амино-6-нитротолуол	135	267		102	236		
Диангидрин	135			242			
<i>p</i> -Ацетофенетидин	138			197			
2,6-Динитроанилин	138		247	304	300	266	
<i>p</i> -Фенилендиамин	140		162	166			
2-Амино-5-нитро-1,4-диметил-бензол	142						
2-Амино-5-нитронафталин	144			186	182		
1-Амино-2-нитронафталин	144			199	175		
1-Аминофенантрен	146			220			
<i>p</i> -Нитроанилин	147		139	210	199	191	
4-Аминохинолин	154	(разл.)		178			
<i>p</i> -Нитрофенилгидразин	157			205	193		
	162			304			
<i>p</i> -Аминоацетанилид	166						
4-Амино-3,5-динитротолуол	166			261	267		
2,7-Диаминонафталин	166			(ди)	(ди)		
	168			201	220		
Пикрамовая кислота	169						
4-Амино-2,6-динитротолуол	173			103	194		
5-Амино-2-окситолуол	173			(ди)			
	174			179			
<i>q</i> -Аминофенол	174	(разл.)	141	(моно)	182	139	146
2,4-Динитроанилин	180			201	202	219	
<i>p</i> -Аминофенол	184		125	150	234		150
	184			(ди)			
	184			168			
	190		211	(моно)	196		
2,4,6-Тринитроанилин (пикр-амид)	190			230			
1,5-Динитро-2-нафтиламин	191			201		182	
Динитромезидин	194		158	275			
1-Амино-4-нитронафталин	195			190	224	185	
2,4-Динитрофенилгидразин	198	(разл.)		197	206		
	226			312			
4,4'-Диаминостильбен	279			191			
<i>m</i> -Аминоацетанилид	302		271	257	228	304	
2-Аминоантрахинон							

Вторичные амины (жидкие)

Амми	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C			
		бензол-сульфон-амид	бензамид	п-толуол-сульфон-амид	фенил-тиомочевина
Диметиламин	7	47	41	79	135
<i>N</i> -Метилэтиламин	35				
Диэтиламин	55	42	42	60	34
Диизопропиламин	86				
Пирролидин	89			123	
Пиперидин	105	93	48	96	101

Вторичные амины (жидкие)

Амми	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C				
		бензол-сульфон-амид	ацет-амид	бенз-амид	п-толуол-сульфон-амид	фенил-тиомочевина
Ди- <i>n</i> -пропиламин	110	51				69
Диаллиламин	111					
<i>d,l</i> -2-Метилпиперидин	116			45	55	
<i>d,l</i> -3-Метилпиперидин	126					
Морфолин	130	118		75	147	136
Диизобутиламин	139	55	86			113
Ди- <i>n</i> -бутиламин	160					86
<i>N</i> -Метилбензиламин	185				95	
Диизоамиламин	187					72
Метиламин	192	79	102	63	94	87
<i>N</i> -Этилбензиламин	199				50	
<i>N</i> -Этиланилин	205		54	60	87	89
Ди- <i>n</i> -пентиламин	205					72
<i>N</i> -Метил- <i>m</i> -толуидин	206		66			
<i>N</i> -Метил- <i>o</i> -толуидин	207		55	66	120	
<i>N</i> -Метил- <i>p</i> -толуидин	208	64	83	53	60	89
<i>N</i> -Изопропиламин	213		39			
<i>N</i> -Метил- <i>o</i> -хлоранилин	214					
<i>N</i> -Этил- <i>p</i> -толуидин	217	66		40	70	
<i>N</i> -Этил- <i>o</i> -толуидин	218	62		72	75	
<i>N</i> -Этил- <i>m</i> -толуидин	221			72		
4- <i>N</i> -Метиламино-1,3-диметил-бензол	221					
<i>N</i> -Изобутиламин	231					
Тетрагидроизохинолин	233	154	46	129		
<i>N</i> - <i>m</i> -Бутиламин	236					
<i>N</i> -Метил- <i>p</i> -хлоранилин	240					
Тетрагидрохинолин	250	67	92	75		
<i>N</i> -Изопентиламин	254					
<i>N</i> -Метил- <i>p</i> -броманилин	260					
Ди(2-оксэтил)амин (диэти-ноламин)	268					

Продолжение

Амин	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С				
		бензол- сульфон- амид	ацет- амид	бенз- амид	п-толуол- сульфон- амид	фенил- тиомоче- вина
N-Метил-α-нафтиламин	293		95	121		
N-Бензиламин	298	119	58	107		103
Дибензиламин	300	68		112		
Дифениламин	302	124	101	180	144	152
N-Метил-β-нафтиламин	309	107				
N-Этил-β-нафтиламин	315		49			
N-Этил-α-нафтиламин	325		68			

Вторичные амины (твердые)

Амин	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С				
			бензол- суль- фонамид	ацетил- производное	бензамид	п-толуол- сульфонамид	фенил- тиомоче- вина
Тетрагидрохинолин	20	250	67		75		
Ди-(2-оксиптил)амин (диэтил- иоламин)	28	268					
N-Бензиламин	37	298	119	58	107		103
o-Нитро-N-метиламин	37			70			
N-Метилтриброманилин	39			101			
N-Метилпсевдокумидин	44	237					
4-(N-Метиламино)-2-нитро- толуол	45			128			
Индол	52	254			68		
Дифениламин	54	302	124	101	180	141	152
4-(N-Этиламино)-3-нитротолуол	59					127	
N-Фенил-α-нафтиламин	62	335		115	152		
m-Нитро-N-этиламин	65			89			
N-Метил-m-нитроанилин	66			95	156		
N-п-Толлил-α-нафтиламин	79		83	124	140		
Ди-п-толиламин	79	330		85	125		
4-(N-Метиламино)-3-нитро- толуол	84			64			
p-Окс-N-метиламин	85			240 (моно)	175		
				97 (ди)			
o-Окс-N-метиламин	87			150	150		
N-Этил-p-нитроанилин	96			118	98	107	
p-Толлил-β-нафтиламин	103			85	139		
Пиперазин	104	140	282	134	191	173	
N-Этил-2,4-динитроанилин	113						
p-Нитро-N-метиламин	152		120	153	111		
N-Метил-2,4-динитроанилин	176						
Карбазол	243	351		69	98		

Третичные амины (жидкие)

Амин	Т. кип., °С	Т. пл. аддукта, °С			
		с хлоро- плати- новой кислотой	с метил- п-толуол- сульфо- натом	с метил- кодином	с пикри- новой кислотой
Триметиламин	3	242 (разл.)		230 (разл.)	216
Триэтиламин	89				173
Пиридин	116	241	139	117	167
α-Пикколи	129	195 (разл.)	150	230	169
β-Диметиламиноэтиловый спирт	133				96
2,6-Диметилпиридин	143			233	168
β-Пикколи	143				150
γ-Пикколи	143				167
3-Хлорпиридин	149				135
Три-п-пропиламин	153				116
Триаллаламин	155				
2,4-Лутидин	159			113	180
2,5-Диметилпиридин	160				169
β-Диэтиламиноэтиловый спирт	161				
2,3-Диметилпиридин	164				188
2-Хлорпиридин	166		120		
3-Бромпиридин	170		156	165	
2,4,6-Коллидин	172				155
N,N-Диметил-о-толуидин	185	193 (разл.)		210	122
N,N-Диметилбсизиламин	185	192		179	
Диметиламин	193	173 (разл.)	161	228 (разл.)	163
2-Бромпиридин	194		127		
3-Этил-4-метилпиридин	196	205 (разл.)			150
N-Этил-N-метиламин	201			125	134
N,N-Диэтил-о-толуидин	206			224 (разл.)	180
o-Хлор-N,N-диметиламин	207				
N,N-Диметил-п-толуидин	210		85	219	127
Три-п-бутиламин	211			186	105
N,N-Диметил-м-толуидин	212			177	
N,N-Диметилмезидин	213				
N,N-Диэтиламин	218			102	142
N,N-Диметилпсевдокумидин	220				
N,N-Диэтил-п-толуидин	229			184	
p-Хлор-N,N-диметиламин	230				
N,N-Диэтил-м-толуидин	231				
Хинолин	239	218	126	72 (гидрат) 133 (безв.)	97 203
Изохинолин	240	263 (разл.)	163	159	222
Δ,Δ-Никотин	242				218

Продолжение

Кетон	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С				
		оксим	сепи-карба-зон	фенил-гидра-зон	2,4-динитрофенил-гидразон	п-нитро-фенил-гидразон
Оксиацетон (ацетол)	146	71	196	103	129	
n-Пентилметилкетон	151		127	207	89	73
Циклогексанон	155	90	166	77	162	146
Ди-втор-бутилкетон	162		84			
2-Метилциклогексанон	163	43	195		137	
Диацетоновый спирт	164	57			159	
Диизобутилкетон	168	210	121		92	
3-Метилциклогексанон	169		180		155	
4-Метилциклогексанон	169	37	199		130	
n-Гексилметилкетон	172		122		58	92
Метилциклогексилкетон	180	60	177		140	154
Циклопентаон	181	23	163		148	137
Ди-n-бутилкетон	187		90		41	
Ацетонилацетон	188	137	220	120	255	
		(ди)	(ди)	(ди)		
Бутирон	190				99	
Форон	198	48	186		112	
Ацетофенон	200	59	198	105	250	
β-Туйон	202	55	174		114	
l-Ментон	207	59	187	53	146	
Изофорон	214	76	191	68	130	
Метил-2-тиенилкетон	214	81	191	95		
2-Оксиацетофенон	218	117	210	110		
Бензилметилкетон	216	70	198	87	156	
Метил-о-толилкетон	216	61	206		159	
Пропиофенон	218	53	174		191	
Метил-n-толилкетон	220	57	200		207	
Изобутирофенон	222	{ 61 94	181	73	163	
Пулегон	224		174		142	
Изовалерофенон	225	74	210		240	
Карнон	225	72	142	106	193	
Ди-n-амилкетон	226				Масло	
Бензилэтилкетон	226		135			
Метил-n-толилкетон	226	86	205	94	260	
m-Хлорацетофенон	228	88	232	176		
Фенил-n-пропилкетон	230	50	184	200		
n-Хлорацетофенон	232	95	201	114	231	
Метил-β-фенилэтилкетон	235	85	142			
m-Метоксиацетофенон	240		196			
n-Валерофенон	242	52	166	162	166	
o-Метоксиацетофенон	245	83	183	114		
Ацетомезитилеи	245					
2-Ацето-n-цимол	250					
Дипион	345	син 134 анти 78	151			

Кетоны (твердые)

Кетон	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С			
			оксим	сепикарбазон	фенилгидразон	2,4-динитрофенилгидразон
Бензилметилкетон	27	216	70	198	87	156
Форон	28	198	48	186		
n-Метилацетофенон	28	226	88	205	96	258
2-Оксиацетофенон	28	218	117	210	110	
Дигексилкетон	33					
α-Нафтилметилкетон	34		139	229	146	
Дибензилкетон	34	330	125	146	120	100
n-Хлорпропиофенон	36		63	176		
n-Метоксиацетофенон	38	258	87	198	142	220
Бензилденацетон	41	262	115	187	157	223
Инданон-1	42	242	146	233	135	258
α,α'-Дихлорацетон	45	173		120		
Тимохион	45	232	162	202	93 ^a	180 ^a
Бензофенон	48	305	141	164	137	239
ω-Бромацетофенон (фенацил-бромид)	50		{ 88 97	146		
n-Бромацетофенон	51	255	128	208	126	230
Метил-β-нафтилкетон	53	300	145	237	176	262
Фенил-n-толилкетон	54	326	{ 154 136	122	109	200
ω-Хлорацетофенон (фенацил-хлорид)	59	244	89	156		212
Дезоксибензони	60	320	98	148	116	204
n-Метилбензофенон	60		154	122	109	202
Бензонлацетон	61					
Бензилденацетофенон	62	348	{ 73 75 116 138	{ 168 180	120	245
n-Метоксибензофенон	62	355	{ 134 40 84	179	130 ^a	180
n-Толухион	68					128 ^a
Лаурон	69			179		
Диоксиацетон	72		84			278
(+)-α-Бромкамфора	76	274				
Дибензонилметан	78			205		
n-Хлорбензофенон	78		163		106	185
m-Нитроацетофенон	81	202	132	257	128	228
Флуоренон	83	341	195	234	151	283
Ди-n-толилкетон	92	334	163		100	229
Бензил	95	347	{ 137 (моно) 237 (ди)	{ 182 (моно) 244	{ 225 (ди)	189
3-Оксиацетофенон	96			195		
n-Бромфенацилбромид	109		115			

Продолжение

Кетон	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C			
			оксим	семикарбазон	фенилгидразон	2,4-динитрофенилгидразон
Дибензилденацетон	112		144	190		180
Бензохинон	115		240 (разл.)	243	152 ^a	231 ^a
β-Нафтохинон	120		169	184	138 ^a	
Аценафтенон	121		175		90	
α-Нафтохинон	125		207	247	206 ^a	278 ^a
p-Фенилфенацетилбромид	125					
Ванилиденацетон	130				128	230
Бензони	133	343	151	206 (разл.)	106	245
Фурони	135		161		81	217
p-Оксибензофенон	135		152	194	144	244
2,4-Диксиацетофенон	147		199	214	159	
p-Оксипропиофенон	148					229
4,4'-Дихлорбензофенон	148		135			
Метон (5,5-диметилдигидро-резорцин)	149		115 (моно) 176 (ди) (безв.)			
Бензантрон	170					
Хингидрон	171					
Ксантон	173	350	161		152	
Галлацетофенон	173		163	225		
d,l-Камфора	178	205	118	235		164
(+)-Камфора	179	205	118	237	233	177
β-Метилантрахинон	179					
Камфорхинон	198		170 (моно) 140 (ди) 158 (моно) 202 (ди)	236 147	170 ^a	36 ^a 190
Фенантрекинон	207	360		220 (разл.)	165 ^a	313 (разл.)
Фторацетофенон	219					
Антрахинон	286		224		183 ^a	
Ализарин	289					
Хлоранил	290				220	

^a Приведенные значения отвечают аддуктам хинонов и замещенных гидразонов. Эти продукты не являются истинными гидразонами.

Меркаптаны

Меркаптан	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Т. пл. 2,4-динитрофенилового эфира, °C
Метил	6		128
Этил	36		115
Изопропил	56		94
n-Пропил	67		81
Изобутил	88		76
Аллил	90		72
трет-Пентил	97		
n-Бутил	97		66
2-Пентил	112		
Изопентил	117		59
n-Пентил	126		80
Этандитиол-1,2	147		248
n-Гексил	151		74
Циклогексил	159		148
Тиенил	166		119
Фенил (тиофенол)	169		121
Пропандитиол-1,3	169		194
n-Гептил	176		82
Бензил	194		130
o-Тиокрезол	194	15	101
m-Тиокрезол	195		91
p-Тиокрезол	195	43	103
n-Октил	199		78
α-Фенилэтил	199		89
n-Ноил	220		86
Цетил	170 (3 мм)	50	91
p-Хлортиофенол		53	
p-Бромтиофенол		75	
m-Нитроттиофенол		75	
β-Тионафтол		81	145
4-Ксенил		111	146

Нитрилы (жидкие)

Нитрил	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C		
		семикарбазон алкил-фенил-кетона	алкил-2,4,6-триоксифенилкетон	гидрохлорид α-имино-алкилмеркаптоуксусной кислоты
Акрилонитрил	78			
Ацетонитрил	81	199	218	114
Пропионитрил	97	174	175	124
Изобутиронитрил	108			
n-Бутиронитрил	118	184	181	135
β-Бутенионитрил (аллилцианид)	118			
α-Оксизобутиронитрил	120			
Метоксинацетонитрил	120			

Продолжение

Нитрил	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C		
		семикар- базон алкил- фенил- кетона	алкил-2,4,6- триокси- фенилкетон	гидрохлорид α-нитро- адкнлмер- каптоукус- ной кислоты
Хлорацетонитрил	127			133
Изовалеронитрил	130			137
n-Валеронитрил	141	157	149 (гидрат 88)	137
Фуронитрил	146			128
Изокапронитрил	155	146	122 (гидрат 104)	128
n-Капронитрил	164	128	121 (гидрат 96)	136
Манделонитрил	170 (разл.)			133
β-Хлорпропионитрил	178			124
Лактонитрил	182 (разл.)			134
Энантонитрил	183			
Гликольнитрил	183 (разл.)			
Бензонитрил	191			
γ-Хлорбутиронитрил	197			
Капридонитрил	200			
o-Толунитрил	205			
Этилцанаацетат	207			
m-Толунитрил	212			168
n-Толунитрил	217			181
Малонитрил	219			
β-Оксипропионитрил	221			
Фенилацетонитрил	234			144
γ-Оксибутиронитрил	240			
Декаонитрил	245			
Циннамонитрил	254			
Глутаронитрил	286			
Адипонитрил	295			

Нитрилы (твердые)

Нитрил	Т. пл., °C	Т. кип., °C
α-Нафтонитрил	35	299
m-Бромбензонитрил	38	225
n-Толунитрил	38	217
m-Хлорбензонитрил	41	
o-Хлорбензонитрил	43	232
o-Бромбензонитрил	53	
Сукцинонитрил	54	267 (разл.)
o-Иодбензонитрил	55	
n-Метоксибензонитрил	62	267
β-Нафтонитрил	66	306
Циануксусная кислота	66	165 (разл.)

Продолжение

Нитрил	Т. пл., °C	Т. кип., °C
n-Хлорбензонитрил	92	
o-Нитробензонитрил	110	
n-Бромбензонитрил	112	
m-Нитрофенилацетонитрил	116	
m-Нитробензонитрил	118	
Метиленаминацетонитрил	129	
n-Нитробензонитрил	147	

Нитросоединения (жидкие)

Нитросоединение	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C		другие производные
		ацилированные аммины		
		бензол-сульфон-амид	бензамид	
Нитрометан	101	30	80	Амин · HCl 140 Амин · HCl 157
Хлорпикрин	113			
Нитроэтан	114	58	71	
2-Нитропропан	120	26		
Тетранитрометан	126			
1-Нитропропан	130	36	84	
2-Нитробутан	140	70	76	
2-Метил-1-нитропропан	141	53	58	
2-Метил-2-нитробутан	150			
1-Нитробутан	152			
2-Нитропентан	154			m-Динитробензол 90 2,4-Динитротолуол 70 2-Нитроизофталевая кислота 300
3-Метил-1-нитробутан	164			
1-Нитропентан	173			
1-Нитрогексан	193	96	40	
Нитробензол	209	112	160	
o-Нитротолуол	224	124	143	
o-Нитроэтилбензол	224		147	
2,6-Диметилнитробензол	225			
Фенилнитрометан	226	88	105	
(разл.)	231	95	125	
m-Нитротолуол	234	138	140	Тринитро-п-ксилол 137 1,3-Диметил-4,6-динитробензол 93 Тринитроэтилбензол 37 2,6-Динитроцимол 54 2,4,6-Тринитроанизол 68 2,4-Динитрофенетол 86
2,5-Диметилнитробензол	238	128	192	
2,4-Диметилнитробензол	241		151	
n-Нитроэтилбензол	250			
2,3-Диметилнитробензол	260			
β-Нитростирол	(разл.)			
2-Нитроцимол	264		102	
o-Нитроанизол	265	89		
o-Нитрофенетол	268	102		

Нитросоединения (твердые)

Нитросоединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С					
			ацилпроизводные аминов		другие производные			
			бензол-сульфон-амид	бензамид				
Трибромнитрометан	10	126	95	125	Соль NH ₄ 200 (разл.)			
Тетранитрометан	13							
Тринитрометан	15							
м-Нитротолуол	16	231	129	99	Бензоат 94			
м-Нитробензиловый спирт	27							
2-Метил-2-нитропропан	26							
3,4-Диметилнитробензол	29							
о-Хлорнитробензол	32							
2-Нитробифенил	33	258	128	115	2,4-Динитрохлорбензол 50			
4-Бром-3-нитротолуол	33							
2,4-Дихлорнитробензол	33							
м-Нитрофенетол	34							
6-Хлор-2-нитротолуол	37	238				116	103	6-Хлор-2-нитробензойная кислота 161 4-Хлор-2-нитробензойная кислота 142 м-Иоданилин 33
4-Хлор-2-нитротолуол	38	240						
м-Иоднитробензол	38	258						
м-Нитроанизол	38							
о-Бромнитробензол	43	261	121	120	2,4-Динитробромбензол 72 п-Нитробензойная кислота 242 3,4-Динитрохлорбензол 37 Динитромезитилен 86			
п-Нитробензилденхлорид	43							
м-Хлорнитробензол	44	235						
Нитромезитилен	44	245				204	178	2,4-Динитрофенетол 114
о-Нитробензилхлорид	48							
о-Нитроодбензол	49							
2,4-Динитрохлорбензол	52 ^a	315 (разл.)	120	120	2,5-Дихлор-1,3-динитробензол 104 2,4-Динитроанизол 89 3,4-Динитробромбензол 59 2,4-Динитротолуол 70 4-Иод-3-аминотолуол 38			
2,5-Дихлорнитробензол	54							
п-Нитроанизол	54	258				95	154	2,4-Динитрофенетол 86 3-Аминобифенил 30
м-Бромнитробензол	54	257						
п-Нитротолуол	54	238						
4-Иод-3-нитротолуол	55							
м-Нитробензилбромид	58	260 (разл.)	143	173				
β-Нитростирол	58							
п-Нитрофенетол	60				304	167	160	
3-Нитробифенил	61							
α-Нитронафталин	61							
м-Нитробензилденхлорид	65							

Продолжение

Нитросоединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Т. пл. производного, °С		другие производные			
			ацилпроизводные аминов					
			бензол-сульфон-амид	бензамид				
2,6-Динитротолуол	66	270 (разл.) 273	136	162	Пикриновая кислота 122			
2,4,6-Тринитроанизол	68				2,4,6-Тринитротолуол 82			
2,4-Динитротолуол	70				п-Толуидин 45			
п-Нитробензилхлорид	71				2,4-Динитрофенол 114			
2-Нитро-п-хлорбромбензол	72							
2,4-Динитробромбензол	72							
о-Нитробензиловый спирт	74							
3,5-Диметилнитробензол	75				242	121	192	Ацетат 35
3,5-Динитро-о-ксилол	76							Нитроксилидин 75
2,4,6-Тринитрофенетол	78							Пикриновая кислота 122
β-Нитронафталин	78							
3,4-Динитро-о-ксилол	82	302	194	240	2-Нитро-3,4-диметил-анилин 66			
п-Нитробензилденбромид	82				п-Нитробензойная кислота 241			
2,4,6-Тринитротолуол	82				2,4,6-Тринитробензойная кислота 220			
п-Хлорнитробензол	83				п-Нитрофенол 114			
Пикрилхлорид	83				Пикриновая кислота 122			
2,4-Динитро-м-ксилол	84				3-Нитро-2,4-диметил-анилин 84			
4-Бром-1-нитронафталин	85				4-Бром-1-нафтиламин 102			
2,5-Дибромнитробензол	85				Ацетамид 171			
2,4-Динитромезитилен	85				2,4,6-Тринитромезитилен 232			
2,4-Динитроанизол	89				90	90	90	2,4-Динитрофенол 114
м-Динитробензол	90	м-Нитроанилин 114						
3,6-Динитро-о-ксилол	90	4-Нитро-2,3-диметил-анилин 114						
2,4,5-Тринитро-м-ксилол	92	2,4-Диметил-1,3,5-тринитробензол 125						
3,5-Динитротолуол	92							
2,4-Диметил-1,3-динитробензол	93							
2,4'-Динитробифенил	93	93	93	93				2,3-Динитро-п-толуоловая кислота 249
2,3-Динитро-п-ксилол	93							
п-Нитробензиловый спирт	93							
4-Хлор-2-нитроанизол	98							Ацетат 78
п-Нитробензилбромид	99				4-Хлор-о-анизидин 84			
2,5-Динитро-м-ксилол	101				4-Нитро-2,6-диметил-анилин 158			
2,3'-Динитробифенил	110							

Продолжение

Нитросоединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Т. пл. производного, °C		
			анилинопроизводные аминов		другие производные
			бензол-сульфон-амид	бензамид	
4-Нитробифенил	113	319	186	230	о-Нитроанилин 71
о-Динитробензол	118				
4,5-Динитро-о-ксилол	118				
1,3,5-Тринитробензол	122	259	134	198	2-Нитро-4,5-диметил-анилин 140
2,6-Динитро-п-ксилол	123				Продукт присоединения нафталина 153
2,4,6-Трибромнитробензол	125				3-Нитро-2,5-диметил-анилин 98
п-Бромнитробензол	126	299	247	210	2,4,6-Триброманилин 122
2,2'-Динитробифенил	128				п-Нитрофенол 114
4,5-Динитро-м-ксилол	132				2,2'-Диаминобифенил 81
п,п'-Динитрофениловый эфир	143	237	204	300	2-Нитро-4,6-диметил-анилин 76
2,5-Динитро-п-ксилол	147				4-Нитро-2,5-диметил-анилин 145
1,8-Динитронафталин	170				1,3,8-Тринитронафталин 218
п-Нитроодбензол	171	214	200	210	п-Нитрофенол 114
п-Динитробензол	172				3,3'-Диаминобифенил 94
3,3'-Динитробифенил	200				1,4,5-Тринитронафталин 154
1,5-Динитронафталин	214	237	200	300	Бензидин 128
4,4'-Динитробифенил	237				

* Известны метастабильные формы с т. пл. 27 и 43°C.

Нитрозо-, азокси-, азо- и гидразосоединения

Соединение	Т. пл., °C	Соединение	Т. пл., °C
Нитрозосоединения		N-Нитрозодифениламин	66
1-Нитрозо-2,4-диметилбензол	41	Нитрозобензол	68
п-Нитрозотолуол	48	о-Нитрозотолуол	72
N-Нитроацетанилид	51 (разл.)	п-Нитрозо-N-этиланилин	78
м-Нитрозотолуол	53	п-Нитрозо-N,N-диэтиланилин	84

Продолжение

Соединение	Т. пл., °C	Соединение	Т. пл., °C
п-Нитрозо-N,N-диметил-анилин	87	1-Бензолазонафталин	70
1-Нитрозо-2-нафтол	98	о-Оксиазобензол	83
5-Нитрозо-о-анизидин	107	Бензолазодифениламин	96
п-Нитрозо-N-метиланилин	109	п-Диметиламиноазобензол	117
п-Нитрозофенол	116	п-Аминоазобензол	125
5-Нитрозо-о-крезол	125 (разл.)	Бензолазо-о-крезол	128
п-Нитрозодифениламин	135	1-Бензолазо-2-нафтол	131
2-Нитрозо-1-нафтол	144	о-Азофенетол	131
Нитрозотимол	152 (разл.)	2-Бензолазонафталин	136
п-Нитрозоанилин	162	1,2'-Азонафталин	188
4-Нитрозо-1-нафтол	174	2-Бензолазо-2-нафтол	145
Азокси-соединения	194 (разл.)	п-Азотолуол	145
Азоксибензол	36	о-Азобифенил	152
м-Азокси-толуол	39	п-Оксиазобензол	160
о-Азокси-толуол	59	п-Азофенетол	170
п-Азокси-толуол	75	Бензолазорезорцин	190
1,1'-Азоксинафталин	127	1,1'-Азонафталин	206 (разл.)
п,п'-Дихлоразоксибензол	154	4-Бензолазо-1-нафтол	208
о-Азоксибифенил	158	2,2'-Азонафталин	
2,2'-Азоксинафталин	168	Гидразосоединения	
4,4'-Динитроазоксибензол	200	м-Гидразотолуол	38
п-Азоксибифенил	212	Гидразобензол	130
Азосоединения		п-Гидразотолуол	134
о-Азотолуол	55	2,2'-Гидразонафталин	140
м-Азотолуол	55	1,1'-Гидразонафталин	153
Азобензол	68	о-Гидразотолуол	161
		п-Гидразобифенил	170
		о-Гидразобифенил	182

Фенолы (жидкие)

Фенол	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Т. пл. производного, °C		
			α-нафтил-уретан	бромпроизводное	аридокси-уксусная кислота
о-Хлорфенол	175	7	120	Трибром 95	145
Фенол	180	42	133	Дибром 56	99
о-Крезол	190	31	142	Трибром 95	152
о-Бромфенол	195		129		143
3-Хлор-п-крезол	197				108

Продолжение

Фенол	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Т. пл. производного, °С		
			α-нафтил-уретан	бромпроизводное	арилокси-уксусная кислота
п-Крезол	202	36	146	Дибром 49	136
м-Крезол	202	3	128	Трибром 84	103
Гваякол	205	28	118	Трибром 116	121
о-Этилфенол	207				141
2,4-Дихлорфенол	209	43		Бром 68	138
2,4-Диметилфенол	212	27			
п-Хлорфенол	214	33	158		110
п-Хлорфенол	217	43	166		156
м-Этилфенол	217				77
о-Этоксифенол	217	28			
п-Пропилфенол	232	22			
п-Изобутилфенол	236				125
м-Бромфенол	236	32			108
Карвакол	237	0	116	Бром 46	151
2,4-Дибромфенол	238	36		Трибром 95	153
Монометилловый резорцина эфир	243		129	Трибром 104	118
п-Бутилфенол	248	22			81
Эвгениол	250		122	Тетрабром 118	80
п-Амилфенол	253	23			90
Изозвгениол	267		150	Дибром 94	94

Фенолы (твердые)

Фенол	Т. пл., °С	Т. пл. производного, °С		
		α-нафтил-уретан	бромпроизводное	сложный эфир
2,4-Диметилфенол	26	135		Бензоат 38
Гваякол	28	118	Трибром 116	Бензоат 57
о-Этоксифенол	28			Бензоат 31
о-Крезол	31	142	Дибром 56	3,5-Динитробензоат 133
м-Бромфенол	32			
2-Бром-4-хлорфенол	34			Бензоат 100
3-Нитро-п-крезол	34			Бензоат 102
п-Крезол	36	146	Тетрабром 108	Бензоат 71
2,4-Дибромфенол	36		Трибром 95	Бензоат 97
м-Иодфенол	40			
Фенол	42	133	Трибром 95	Бензоат 68

Продолжение

Фенол	Т. пл., °С	Т. пл. производного, °С		
		α-нафтил-уретан	бромпроизводное	сложный эфир
п-Хлорфенол	43	166		Бензоат 93
2,4-Дихлорфенол	43		Бром 68	Бензоат 97
о-Иодфенол	43			
о-Нитрофенол	45	113	4,6-Дибром 117	3,5-Динитробензоат 142
6-Хлор-3-метилфенол	46			Бензоат 31
п-Этилфенол	47	128		Бензоат 60
5-Хлор-о-крезол	48			Бензоат 71
3,5-Дибром-п-крезол	49			Бензоат 95
2,6-Диметилфенол	49	176	Бром 79	
Тимол	50	160	Бром 55	Бензоат 32
2-Хлор-3-метилфенол	50			Бензоат 56
о-Циклогексилфенол	53			
Гидрохинон, монометилловый эфир	53			Бензоат 87
о-Бензилфенол	54			
3,5-Дибром-о-крезол	57			п-Нитробензоат 137
2,3-Дихлорфенол	57		Дибром 90	
2-Окси-3,5-дибромтолуол	57			
Орсин (гидрат) (3,5-диокситолуол)	58	160	Трибром 104	Дибензоат 88
о-Фенилфенол	58			Динитро 207
4-Хлортимол	59			
2,5-Дихлорфенол	59			Бензоат 69
п-Бромфенол	63	169	Трибром 95	Бензоат 102
3,4-Диметилфенол	63	142	Трибром 171	Бензоат 58
2-Хлор-5-окситолуол	66	154		Бензоат 86
2,4,6-Трихлорфенол	67	188		Бензоат 70
3,5-Дихлорфенол	68		Трибром 189	Бензоат 55
2,4,5-Трихлорфенол	68		Трибром 166	Бензоат 93
3,5-Диметилфенол	68			3,5-Динитробензоат 195
2,4,6-Триметилфенол	69		Дибром 158	
4-п-Гексилрезорцин	69			
Мезитол	70		Дибром 158	Бензоат 62
Псевдокуменол	71		Бром 35	Бензоат 63
2,4-Диодфенол	72			Бензоат 98
2,5-Диметилфенол	74	173	Трибром 178	Бензоат 61
2,3-Диметилфенол	75			
3-Оксибифеил	78			Бензоат 61
4-Хлор-2-иодфенол	78			Бензоат 88
Изокурол	81			Бензоат 72
п-Бензилфенол	84			Бензоат 87
2-Окси-3,5-динитротолуол	86			Бензоат 132
α-Нафтол	94	152	2,4-Дибром 105	Ацетат 46
п-Иодфенол	94			Бензоат 119

Продолжение

Фенол	Т. пл., °С	Т. пл. производного, °С		
		α-нафтил-уретан	бромпроизводное	сложный эфир
<i>п</i> -трет-Бутилфенол	95		Бром 50	Бензоат 83
2,4,6-Трибромфенол	95	153	Тетрабром 120	Ацетат 82
<i>п</i> -трет-Амилфенол	96			Бензоат 61
<i>м</i> -Нитрофенол	97	167	Дибром 91	Бензоат 95
Пирокатехин	104	175	Тетрабром 192	Дицетат 63
Хлоргидрохинон	106			Дицетат 72
Орсин (3,5-диокситолуол)	107	160	Трибром 104	Дибензоат 88
1,2-Диоксинафталин	108			Ацетат 106
2,2'-Диоксифенил	110			Ацетат 95
Резорцин	110		4,6-Дибром 112	Дибензоат 117
3-Окси-2,4,6-тринитротолуол	110			Ацетат 135
Бромгидрохинон	110		Дибром 186	Дицетат 72
<i>п</i> -Нитрофенол	114	151	2,6-Дибром 142	Ацетат 81
2,4-Динитрофенол	114		6-Бром 118	Ацетат 72
<i>п</i> -Оксibenзальдегид	115		3,5-Дибром 181	Бензоат 90
4-Хлор-3,5-дибромфенол	121			Бензоат 93
Гидрохинон, монобензильный эфир	122			
Пикриновая кислота	122			Ацетат 76
β-Нафтол	122	157	Бром 84	Ацетат 70
Толугидрохинон	124			Дицетат 52
<i>п</i> -Циклогексилфенол	132		Дибром 158	Бензоат 118
Пирогаллол	133			Трицетат 165
2,4-Динитронафтол	138			Бензоат 174
1,8-Диоксинафталин	140			Дицетат 148
1,2,4-Триоксibenзол	140			Трицетат 97
2,4-Динитрорезорцин	148			
2,4,6-Триодфенол	159			Бензоат 137
<i>п</i> -Фенилфенол	165			Ацетат 89
Гидрохинон	169	247	Дибром 186	Дицетат 123
Галлацетифенол	173			Дицетат 128
1,4-Диоксинафталин	176	220		
Стифниновая кислота	180			Дибензоат 139
2,7-Диоксинафталин	186			Ацетат 150
Пентахлорфенол	190			
Карбостирил	200			Ацетат 154
Тетрабром- <i>о</i> -крезол	210			Бензоат 203
4-Хлор-2,4,5,6-тетрабромфенол	215			
Флороглюцин	218		Трибром 151	Трицетат 105
Ди-β-нафтол	218			Дицетат 245
2,3,5,6-Тетрахлоргидрохинон	237			
1,5-Диоксинафталин	258			Дицетат 160
Фенолфталеин	261			Дицетат 146
<i>п,п'</i> -Диоксифенил	272			Дицетат 160
Ди-α-нафтол	300			

Сульфонамиды (твердые)

Сульфонамид	Т. пл., °С	Сульфонамид	Т. пл., °С
3-Метил-1-бутан-	3	<i>о</i> -Аминобензол-	153
2-Метил-1-пропан-	16	<i>м</i> -Бромбензол-	154
1-Бутан-	45	2-Иод-1-нафталин-	154
1-Пропан-	52	2,6-Дихлор-4-метилбензол-	155
Этан-	58	2,4-Динитробензол-	157
2-Пропан-	60	2,3-Дихлор-5-метилбензол-	158
4-Изопропил-2-метилбензол-	73	<i>м</i> -Нитробензил-	159
1-Гептан-	75	5-Хлор-2-нитробензол-	159
2,4,5-Триметоксibenзол-	76	3-Хлор-2-метил-5-нитробензол-	161
3-Этилбензол-	86		
Метан-	90	<i>п</i> -Аминобензол-	163
2,6-Диметилбензол-	96	4-Хлор-2-нитробензол-	164
Цетил-	97	3,6-Дихлор-2,5-диметилбензол-	165
2-Этилбензол-	100		
3-Метил-4-фторбензол-	105	5-Хлор-3-нитробензол-	165
Бензил-	105	<i>м</i> -Нитробензол-	166
<i>м</i> -Толуол-	108	2-Метил-5-бромбензол-	166
4-Этилбензол-	109	<i>п</i> -Бромбензол-	166
1-Метил-6-нафталин-	116	2,3-Диметилбензол-	167
Имид <i>о</i> -сульфобензойной кислоты (сахарин)	121	2,4-Диметоксibenзол-	167
		5-Хлор-2-метил-3-нитробензол-	167
2-Фенил-1-этан-	122		
<i>п</i> -Фторбензол-	125	2-Метил-4-бромбензол-	168
4-Метил-3-хлорбензол-	128	2,4-Дихлор-6-метилбензол-	168
4-Хлор-3-метилбензол-	128	2,5-Диметил-3-нитробензол-	173
3-Хлор-2-метоксibenзол-	131	2-Метил-4-фторбензол-	173
(+)-Камфор-10-	132	1-Метил-4-нафталин-	174
3,5-Диметилбензол-	135	3,4-Дибромбензол-	175
3,4-Дихлорбензол-	135	2,4-Дихлор-5-метилбензол-	176
(+)-Камфор-8-	137	4-Хлор-3-нитробензол-	176
2,4-Диметилбензол-	137	4-Бром-3-нитробензол-	177
<i>п</i> -Толуол-	137	Фенол-4-	177
<i>о</i> -Нитробензил-	137	2-Хлор-5-метил-6-нитробензол-	177
2-Бром-1-нафталин-	140		
2-Метил-5-фторбензол-	141	<i>п</i> -Нитробензол-	180
<i>м</i> -Аминобензол-	142	2,4-Дихлорбензол-	180
2-Метил-5-хлорбензол-	142	2,4,5-Триметилбензол-	181
2,4,6-Триметилбензол-	142	3-Хлор-2-метил-6-нитробензол-	181
(+)-Камфор-3-	143		
5-Хлор-2-метилбензол-	143	2,5-Дихлорбензол-	181
3,4-Диметилбензол-	144	5-Хлор-4-метил-2-нитробензол-	181
<i>п</i> -Хлорбензол-	144		
1-Метил-3-нафталин-	144	5-Хлор-4-метил-3-нитробензол-	182
4-Метил-3-бромбензол-	146		
2,5-Диметилбензол-	148	5-Хлор-2-метил-6-нитробензол-	183
<i>м</i> -Хлорбензол-	148		
1-Нафталин-	150	1-Хлор-4-нафталин-	185
4,6-Дихлор-2,5-диметилбензол-	150	4-Хлор-2,5-диметилбензол-	185
<i>о</i> -Толуол-	153	4-Хлор-2-метилбензол-	185
Бензол-	153	6-Хлор-3-нитробензол-	186
		<i>о</i> -Бромбензол-	186

Таблица IV.4

Классы органических соединений,
представители которых могут быть сильными ядами

Азотистые иприты $[RN(CH_2CH_2Cl)_2]$
Алифатические амины
Ароматические углеводороды
бензол, толуол, ксилол, нафталин, антрацен и т. д.
Ароматические амины
анилины, нафтамины, бензидины и т. д.
Гидразины
 NH_2NH_2 , арилгидразины, алкилгидразины
Диазосоединения
Метилфторсульфонат («магический метил»)
Неорганические соединения
соединения элементов: As, Be, Bi, Cd, Co, Cr,
галогены, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Se, Te, Tl, Th, V
4-Нитробифенил
N-Нитрозосоединения
Хлорированные алифатические углеводороды
 $CHCl_3$, CCl_4 , CH_2Cl_2 , $CHCl_2CH_2Cl$, $Cl_2C=CHCl$, $CH_2=CHCl$
Хлорированные ароматические углеводороды
ДДТ, ПХБ, 2,4,5-Т, 2,4-Д

Предметный указатель

Цифры в круглых скобках означают температуры кипения, цифры в квадратных скобках — температуры плавления; цифры без скобок — номера страниц.

В указателе приведены как тривиальные, так и систематические названия. Студент должен усвоить, что в повседневном обращении находятся многие варианты названий, и должен уметь наводить справки в учебнике или указателях Chemical Abstracts для установления структур, соответствующих названиям.

В указателе включены основные соединения из таблиц приложения III (с температурами кипения и плавления), но производные не индексированы. Методики получения производных, описанные в гл. 6, в указателе приведены, однако многие специальные производные и реакции опущены. Они могут быть найдены с помощью ссылок, которые приведены для каждого класса соединений, обсуждаемых в гл. 6.

Аббе рефрактометр 78—82
Аббердадена пистолет для сушки 109
Абсорбции максимумы 477
Адиамид (ди) [221], 611
Адиамид (моно) [130], 610
Адибиновая кислота [152], 601
Адиопитрил (295), 652
Адсорбенты, хроматография 50
ГХ 84
Азеланиновая кислота [106], 600
Азиды 358
ИК-спектры 360
Азобензол [68], 657
o-Азобифенил [145], 657
Азоксисбензол [36], 284, 657
o-Азоксисбифенил [158], 657
n-Азоксисбифенил [212], 657
1,1'-Азоксинафталин [127], 657
2,2'-Азоксинафталин [168], 657
Азоксисоединения, производные 358, 657
таблица 657
m-Азокситолуол [39], 657
o-Азокситолуол [59], 657
n-Азокситолуол [75], 657
1,1'-Азонафталин [190], 657
1,2'-Азонафталин [136], 657
2,2'-Азонафталин [208], 657
Азосоединения 358
ИК-спектры 360
таблица 657
Азот, проба 103, 104
Азотистая кислота 252, 371
Азотистые соединения органические 366
Азотная кислота 284, 288
дымящая 284, 288
m-Азотолуол [55], 657
o-Азотолуол [55], 657
n-Азотолуол [145], 657
o-Азофенетол [131], 657
n-Азофенетол [160], 657
Аконитовая кислота [195], 602
гидрат [125], 600
Акридин [108], 621
Акриламид [85], 609
Акриламид [105], 609
Акриловая кислота (140), 598
Акрилохлорид (76), 595
Акрилонитрил (78), 651
Акролеин (52), 605
Акролеинацеталь (126), 594
D-Аланин [297, разл.], 622
L-Аланин [297, разл.], 622
спектр ЯМР 275
d,l-Аланин [295, разл.], 622
β-Аланин [196], 621
Ализарин [289], 650
Алканы 215 см. Парафины
спектры ЯМР ^{13}C 504, 506
температуры кипения 215
удельная масса 73
Алкенилгалогениды, таблица 636
Аллены 217
бромирование 217—219

гидроборирование 227
ИК-спектры 224
комплексы 223—224
масс-спектры 224
окисление 219
спектры ЯМР 226 и сл.
УФ-спектры 224
Алкилгалогениды 233
алкилртутилгалогениды 246
анилиды 247
ИК-спектры 243
масс-спектры 114, 115, 246
пробы 233, 235
реактивы Гриньяра 246
реакции замещения, теория 237
спектры ЯМР 245—246
таблица 636
температуры кипения 70
толуениды 246
удельная масса 75
S-Алкилизотиурония пикраты 250
Алкил-β-нафтиловые эфиры 247
Алкилртутилгалогениды 246
Алкены 230
ИК-спектры 230
масс-спектры 233
меркурирование 230
присоединение 2,4-динитробензолсульфенилхлорида 230
Аллиламин (56), 612
Аллилацетат (103), 625
Аллилбензоат (230), 628
Аллилбензол (157), 643
Аллилбромид (71), 636
Аллилоноид (103), 636
Аллилмеркаптан (90), 651
Аллилмочевина [80], [85], 609
Аллиловый спирт (97), 603
Аллилформат (83), 624
Аллилхлорид (46), 636
Аллицианид (115), 651
Аллилэтиловый эфир (65), 632
D-Аллотреонин [272, разл.], 622
L-Аллотреонин [272, разл.], 622
d,l-Аллотреонин [252, разл.], 625
Аллоксан [170, разл.], 610
Альдегиды 77, 78, 285
ИК-спектры 197
масс-спектры 202
окисление 194, 203
производные 203
спектры ЯМР 202
таблица 606—608
Алюминийхлорид, безводный 284
Алюминия оксид, хроматография 60
Амингалин [214, разл.], 624
Амиды 320
гидролиз 326
ИК-спектры 330
масс-спектры 322
получение 263, 288, 312, 315
спектры ЯМР 321—322
таблица 609—611

- о-Циклогексилфенол [53], 659
 л-Циклогексилфенол [132], 660
 Циклогексилформиат (162), 626
 Циклогексилхлорид (142), 637
 Циклогексилэтиловый эфир (149), 633
 Циклогептанол (181), 648
 Циклогептен (115), 646
 Циклодекан (201), 645
 Циклоноан (172), 645
 Циклопарафины, таблица 644—645
 Циклопентадиен (42), 645
 Циклопентаи (50), 644
 Циклопентанол (140), 603
 растворимость 137
 Циклопентанон (131), 617
 растворимость 137
 спектр ЯМР 203
 Циклопентен (46), 646
 Циклопентилбромид (137), 637
 Циклопентилметиловый эфир (105), 633
 Циклопентилэтиловый эфир (122), 633
 м-Цимол (175), 643
 о-Цимол (178), 643
 л-Цимол (175), 643
 растворимость 137
 Цинк — хлорид аммония 370
 Цинка соли, окисление перманганатом 221
 Циннаминид [142], 610
 Циннаминилд [153], 610
 Циннамилциннамат [44], 630
 Циннамонилхлорид [36], 596
 Циннамонитрил (254), 652
 Цистени, проба на 272
 L-Цистин [260, разл.], 622
 Цитраконовая кислота [91], 599
 Цитраконовый ангидрид (213), 596
 Цитраль (228, разл.), 607
 Цитронеллаль (206), 607
 Цитронеллол (222), 604
 Четвертичные аммониевые соли из третичных аминов 269

Шиффа реагент 195
 Шиффовы основания 190
 Шоттена — Баумана реакция 251

Щавелевая кислота [101], 600
 растворимость 137

- Эвгенол (250), 658
 метиловый эфир (244), 635
 Экстракция, растворители 137
 Эландиновая кислота [51], 599
 Элементы, пробы на 31
 Энантонитрил (183), 652
 Этилхлоргидрин (117), 633
 1,2-Эпоксипропан (62), 632
 Эпоксиды 355
 ИК-спектры 358
 масс-спектры 356
 производные 356
 спектры ЯМР 356
 Эргостерин [165], 606
 Эритрит [72], 605
 1,2-Этадисульфонилхлорид [91], 665
 1,2-Этадиитол (147), 651
 Этадисульфонид [58], 661
 Этадисульфонилхлорид (70.20 мм), 663
 Этиладинат (245), 628
 Этилазелат (291), 629
 Этилакрилат (101), 625
 Этилацетат (89), 594
 Этиламин (19), 611
 Этил-м-аминобензоат (294), 613

- Этил-л-аминобензоат [89], 615
 4-(N-Этиламино)-3-нитролтолуол [59], 618
 Этилализат (269), [7], 629
 м-Этиламинил (215), 612
 N-Этиламинил (205), 617
 о-Этиламинил (216), 612
 л-Этиламинил (216), 612
 Этиладинат (265, разл.), [13], 613
 N-Этилацетанилд [54], 609
 Этилацетат (77), 624
 ИК-спектр 337
 растворимость 137
 Этилацетоацетат (181), 626
 бромирование 217
 Этилацетонидкарбоксилат (250), 629
 N-Этилбензиламин (199), 617
 N,N-Этилбензиланилин [34], 620
 Этилбензилмалонат (300), 629
 Этилбензиловый эфир (189), 633
 Этилбензоат (213), 628
 растворимость 137
 Этилбензоилацетат (270, разл.), 629
 Этилбензоилформиат (257), 629
 Этилбензол (135), 643
 спектр ЯМР 157
 4-Этилбензол, 3-дисульфониамид [190], 662
 2-Этилбензолсульфониамид [100], 661
 3-Этилбензолсульфониамид [86], 661
 4-Этилбензолсульфониамид [109], 661
 Этилбромацетат (159), 626
 Этилбромид (38), 637
 Этилброммалонат (235), 628
 Этил-α-бромпропионат (162), 626
 Этил-β-бромпропионат (179), 626
 2-Этилбутиол-1 (149), 603
 Этил-н-бутилмалонат (240), 628
 Этил-н-бутиловый эфир (92), 633
 Этил-н-бутират (120), 625
 Этил-н-валерат (145), 626
 Этилвиниловый эфир (36), 632
 3-Этилгексан (119), 645
 2-Этилгексанол-1 (184), 604
 2-Этил-1-гексилацетат (199), 627
 Этил-н-гексилбарбитуровая кислота [126], 610
 Этил-н-гентаат (189), 627
 Этилгиппурат [60], 609
 Этилгликолят (160), 626
 Этилглутарат (234), 628
 N-Этил-2,4-динитроанилин [113], 618
 Этил-3,5-динитробензоат [94], 631
 Этилдихлорацетат (158), 626
 Этилена оксид (11), 632
 Этиленибромгидрин (150), 603
 Этиленибромид (130), 641
 Этиленгликоль (197), 604
 диацетат (190), 627
 дибензоат [73], 631
 диметиловый эфир (85), 632
 дипропионат (212), 627
 диэтиловый эфир (121), 633
 моно-н-бутиловый эфир (171), 603, 633
 монометиловый эфир (125), 603
 монометиловый эфир ацетат (144), 626
 монофениловый эфир (245), 605, 634
 моноэтиловый эфир (135), 603, 633
 моноэтиловый эфир ацетат (156), 626
 Этилендиамин (116), 612
 Этилендиол [82]
 Этиленхлоргидрин (129), 603
 Этиленхлорид (83), 641
 Этилиденбромид (112), 641
 Этилиденхлорид (60), 641
 Этилизоамилбарбитуровая кислота [154]
 610
 Этилизобутират (110), 625
 Этилизовалерат (134), 625
 Этилизопропилбарбитуровая кислота [154]
 611

- Этилизопропиловый эфир, растворимость 137
 Этилидиол (7), 638
 Этилкаприлат (206), 627
 Этилкапрат (245), 629
 Этил-н-капроат (166), 626
 α-Этилкапроновая кислота (244), 598
 β-Этилкапроновый альдегид (163), 607
 Этилкарбамаат [49], 609
 Этилкарбонат (126), 625
 Этилкротонат (138), 625
 Этиллактат (152), 626
 Этиллаурат (269), 629
 Этиллевулинат (205), 627
 Этилмалеат (225), 625
 Этилмалонат (198), 627
 бромирование 217
 Этилмалоновая кислота [111], 600
 Этилманделат (254), [37], 630
 α-Этил-н-масляный альдегид (116), 607
 Этилмеркапан (36), 651
 N-Этил-N-метиладинил (210), 619
 Этилметилкетон (80), 647
 растворимость 137
 Этилметилмалонат (196), 627
 Этилметилуксусная кислота (176), 598
 3-Этил-4-метилпиринидин (196), 619
 Этилмиристат (306), [11], 629, 630
 1-Этилнафталин (258), 643
 N-Этил-α-нафтиламин (325), 618
 N-Этил-β-нафтиламин (315), 618
 Этил-α-нафтиловый эфир (278), 635
 Этил-β-нафтиловый эфир (282), [37], 635
 Этилнитрат (87), 632
 Этилнитрит (17), 632
 N-Этил-л-нитроанилин [96], 618
 N-Этил-л-нитроацетанилд [118], 610
 Этил-н-нитробензоат (206), [47], 630
 Этил-л-нитробензоат [56], 630
 Этил-3-нитросалицилат [118], 631
 Этил-л-нитросалицилат [102], 631
 Этил-3-нитрофталат [46], 630
 Этил-м-нитроциннамат [79], 631
 Этил-л-нитроциннамат [137], 631
 Этиловый спирт (78), 603
 ИК-спектр 179
 окисление Ce(IV) 171
 растворитель 137
 спектр ЯМР 179
 Этилоксалат (186), 627
 растворимость 137
 Этилоксапат [114], 609
 Этилоксанилат [66], 609
 Этил-м-оксибензоат (282), [72], 631
 Этил-л-оксибензоат [116], 631
 Этилортоформиат (145), 626
 Этилпальмитат [24], 630
 Этилпеларгонат (227), 628
 3-Этилпентаи (94), 644
 2-Этилпентаиновая кислота (209), 598
 Этилпикмелат (255), 629
 Этилпируват (155), 626
 Этилпропионат (98), 625
 Этилсалицилат (234), 628
 Этилсебацат (307), 629
 Этилстеарат [33], 630
 Этилсуберат (282), 629
 Этилсукцинат (216), 628
 растворимость 137
 Этилсульфат (208), 632
 D-Этилтарtrat (280), [17], 629
 N-Этил-м-толуидин (221), 617
 N-Этил-о-толуидин (218), 617
 N-Этил-л-толуидин (217), 617

- о-Этилтолуол (165), 643
 л-Этилтолуол (162), 643
 Этилтрихлорацетат (167), 626
 Этилтрихлорлактат (162), [66], 631
 Этилфенилацетат (229), 626
 Этилфенилбарбитуровая кислота [172], 610
 Этилфенилкарбинол (219), 604
 м-Этилфенол (217), 658
 о-Этилфенол (207), 658
 л-Этилфенол [47], 659
 Этилформиат (54), 624
 растворимость 137
 Этилфталат (298), 629
 растворимость 137
 Этилфумарат (215), 628
 Этилфуроат [33], 630
 Этилхлорацетат (145), 626
 Этилхлорид (12), 637
 Этил-α-хлорпропионат (146), 626
 Этилхлорформиат (93), 625
 Этилхлорид (12), 637
 Этилциклогексан (302), 645
 2-Этилциклогексилбромид (212), 637
 Этилциклопентаи (104), 645
 Этилциннамат (271), 629
 Этилцитрат (294), 629
 Этилэтилацетоацетат (198), 627
 Этилэтоксинацетат (152), 626
 Этоксинацетамид [82], 609
 м-Этоксинацетамид [139], 610
 л-Этоксинацетамид [202], 611
 л-Этоксинацетанилд [170], 610
 Этоксуксусная кислота (206), 598
 о-Этоксифенол (217), [28], 658
 Эфиры простые 76, 346
 алифатические, производные 348, 352
 — ИК-спектры 348
 — масс-спектры 348
 — спектры ЯМР 348
 — таблица 632—634
 ароматические, бромирование 354
 — таблица 634—636
 Эфиры сложные 77 333
 ИК-спектры 339
 масс-спектры 338
 неорганические, таблица 632
 производные 324
 спектры ЯМР 339
 таблица 624—631

- 1-Яблочная кислота [100], 600
 d,l-Яблочная кислота [131], 600
 окисление Ce(IV) 171
 Ядерный магнитный резонанс 32, 152—160
 ампулы 157
 аппаратура 153
 области поглощения 157
 стандарты 157
¹³C 500
 — алифатические соединения 509
 — интенсивность сигнала 515
 — мультиплетность сигнала 513
 — полная развязка от протонов 514
 — пространственные эффекты 512
 — стандарты внутренние 501
 — химический сдвиг 502
 — — — гош-эффект 512
 — шумовая развязка 514
 химические сдвиги 156
 Яды 22—25
 Янтарная кислота [188], 602
 Янтарный ангидрид [120], 597

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие авторов	8
Предисловие авторов к первому изданию	18
Глава 1. Введение	15
1.1. Идентификация органических соединений, ранее описанных в химической литературе	15
1.2. Взаимосвязь изучения методов идентификации органических соединений с научными исследованиями в области органической химии	16
1.3. Некоторые указания для студентов и преподавателей	17
1.4. Техника безопасности в химической лаборатории и меры оказания первой помощи	21
1.5. Взрывоопасность простых эфиров	27
Глава 2. Идентификация неизвестных веществ	29
2.1. Введение	29
2.2. Предварительные исследования	29
2.3. Физические константы	30
2.4. Определение молекулярной массы	31
2.5. Определение молекулярной формулы веществ	32
2.6. Оценка растворимости	32
2.7. Анализ методом ИК- и ЯМР-спектроскопии	33
2.8. Классификационные реакции	34
2.9. Получение производных	36
2.10. Смеси	39
2.11. Представление результатов исследования неизвестного вещества	40
Отчет по форме № 1	40
Отчет по форме № 2	42
Отчет по форме № 3	44
Глава 3. Предварительное исследование, оценка чистоты и определение физических свойств органических соединений	47
3.1. Предварительное исследование	47
3.1.1. Физическое состояние	47
3.1.2. Цвет	47
3.1.3. Запах	48
3.1.4. Проба на горючесть	48
3.1.5. Выводы и их применение	49
3.2. Тонкослойная хроматография	50
3.3. Определение физических свойств	54
3.3.1. Температура плавления	54
3.3.2. Температура кипения	64
3.3.3. Плотность	73
3.3.4. Показатель преломления жидкостей	78
3.4. Газовая хроматография	82
3.5. Определение молекулярной массы	89
3.5.1. Осмометрия в паровой фазе	90
3.5.2. Масс-спектрометрия	93
Глава 4. Определение молекулярной формулы	100
4.1. Качественный элементный анализ	100
4.1.1. Сплавление органических соединений	101
4.1.2. Определение металлов и других неорганических элементов	107
4.2. Количественный элементный анализ	108

4.2.1. Метод сжигания и другие сходные методы анализа	108
4.2.2. Определение молекулярной формулы с помощью метода масс-спектрометрии	111
Глава 5. Классификация органических соединений по растворимости, спектрам ядерного магнитного резонанса и инфракрасным спектрам	116
5.1. Растворимость	116
5.1.1. Растворимость в воде, водных кислотах, водных основаниях и в эфире	116
5.1.2. Растворимость в органических растворителях	136
5.2. Анализ органических соединений с помощью инфракрасных спектров	138
5.3. Анализ органических соединений методом ядерного магнитного резонанса	152
5.4. Выводы	159
Глава 6. Определение функциональных групп и установление структуры изучаемых соединений	161
6.1. Спирты	166
6.1.1. Многоатомные спирты	182
6.2. Альдегиды (RCHO) и кетоны (RCOR)	185
6.2.1. Полифункциональные карбонильные соединения	209
6.2.2. Ацетали и кетали	209
6.3. Алканы (парафины)	215
6.4. Алкены (олефины)	217
6.5. Алкины (ацетилены)	230
6.6. Аллифатические галогениды	233
6.7. Аммины	251
6.8. Аминокислоты	273
6.9. Ароматические соединения	281
6.10. Арилгалогениды	294
6.11. Углеводы и сахара (сахариды)	299
6.12. Карбоновые кислоты	305
6.12.1. Ангидриды кислот	313
6.12.2. Галогенангидриды кислот	317
6.12.3. Амиды кислот	320
6.12.4. Соли карбоновых кислот	328
6.13. Сложные эфиры	333
6.14. Простые эфиры	346
6.15. Эпоксиды	355
6.16. Прочие соединения	366
6.17. Соединения, содержащие азот (нитросоединения, нитрилы)	366
6.17.1. Нитросоединения	366
6.17.2. Нитрилы	375
6.18. Органические соединения серы	383
6.18.1. Меркаптаны	385
6.18.2. Сульфиды	390
6.18.3. Дисульфиды	391
6.18.4. Сульфоксиды	392
6.18.5. Сульфоны	393
6.18.6. Сульфоновые кислоты	393
6.18.7. Сульфонные кислоты (сульфокислоты)	395
6.18.8. Сульфонилхлориды (сульфохлориды)	398
6.18.9. Сульфонамиды (сульфамиды)	399
6.18.10. Эфиры сульфоновых кислот (сульфонаты)	401
6.18.11. Сульфаты	402
6.19. Фенолы	402

Глава 7. Разделение органических веществ	411
7.1. Введение	411
7.1.1. Предварительное исследование смеси	412
Форма отчета	414
Предварительное исследование смеси	415
7.2. Перегонка и сублимация	415
7.2.1. Перегонка	423
7.2.2. Сублимация	423
7.2.3. Перегонка с паром	426
7.3. Перекристаллизация	431
7.4. Хроматография	431
7.4.1. Введение и общие замечания	433
7.4.2. Жидкостная хроматография	438
7.4.3. Хроматография в сухих колонках	457
7.4.4. Жидкостная хроматография высокого разрешения	457
7.4.5. Газовая хроматография	474
7.5. Разделение оптических изомеров	476
Глава 8. Специальные методы характеристики органических веществ	476
8.1. Оптическое вращение	476
8.1.1. Приготовление раствора	476
8.1.2. Заполнение поляризметрической трубки	477
8.1.3. Работа с поляризатором	478
8.1.4. Описание полученных результатов	479
8.2. Ультрафиолетовая спектроскопия	483
8.2.1. Идентификация функциональных групп по положению максимумов поглощения	483
8.2.2. Использование модельных соединений	486
8.2.3. Принцип аддитивности	487
8.2.4. Влияние геометрии молекулы на ультрафиолетовые спектры поглощения	489
8.2.5. Более тонкие корреляции структуры с ультрафиолетовыми спектрами	493
8.2.6. Поглощение монофункциональных соединений	496
8.3. Дисперсия оптического вращения	497
8.3.1. Правило октантов	500
8.4. Ядерный магнитный резонанс углерода-13	502
8.4.1. Химический сдвиг	518
8.4.2. Мультиплетность сигналов	516
8.4.3. Интенсивность сигналов	517
8.5. Лантаноидные сдвигающие реагенты	523
Глава 9. Установление структуры: методы определения и упражнения	523
Примеры	523
Часть I. Установление структуры соединений, описанных в литературе	523
Часть II. Определение структуры соединений, не описанных ранее в химической литературе	539
Установление молекулярных формул	540
Примеры задач на определение молекулярных формул	543
Часть III. Задачи	543
Серия 1	545
Серия 2	546
Серия 3	546
Серия 4	546
Серия 5	549

Серия 6	551
Серия 7	552
Серия 8	553
Серия 9	554
Серия 10	555
Серия 11	557
Серия 12	558
Серия 13	560
Серия 14	562
Серия 15	564
Глава 10. Литература по органической химии	567
10.1. Введение и построение главы	567
10.2. Органическая химия	568
10.2.1. Beilstein	568
10.2.2. Руководства по технике лабораторных работ. Вводный курс	568
10.2.3. Руководства по технике лабораторных работ. Повышенный курс	568
10.2.4. Механизмы химических реакций	569
10.2.5. Теория молекулярных орбиталей	570
10.2.6. Правила орбитальной симметрии	570
10.2.7. Физическая органическая химия	570
10.2.8. Качественный анализ органических соединений	571
10.2.9. Реакции и реактивы	571
10.2.10. Спектроскопия (спектрометрия)	572
10.2.11. Стереохимия	573
10.2.12. Синтезы	573
10.3. Аналитическая химия	574
10.4. Биохимия	575
10.5. Общая химия	575
10.6. Неорганическая химия	576
10.7. Физическая химия	576
10.8. Химическая литература	576
Приложение I. Таблицы, удобные для использования в органической лаборатории	577
Приложение II. Оборудование и реактивы для лаборатории	587
Приборы	588
Оборудование для индивидуального рабочего стола	588
Общее лабораторное оборудование	588
Специальное лабораторное оборудование	588
Отдельные предметы оборудования и реактивы, получаемые во временное пользование от руководителя или из хранилища	588
Реактивы в лабораторных шкафах	589
Органические соединения	591
Неорганические соединения	591
Другие соединения, реактивы и растворы	592
Реактивы, которые хранятся в вытяжном шкафу	593
Особые реактивы	593
Неизвестные соединения	594
Приложение III. Таблицы производных	594
Приложение IV. Токсичность органических соединений	667
Предметный указатель	675

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2.

Ральф Шрайнер, Рейнольд Фьюзон,
Дэвид Кёртин, Теренс Моррилл

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Старший научный редактор Г. В. Шкляева Младший научный редактор Ю. В. Сергиевская
Художник Е. Н. Урусов Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор Э. И. Резник Корректор А. Я. Шехтер

ИБ № 3085

Сдано в набор 14.05.82. Подписано к печати 15.04.83. Формат 60×90/16. Бумага типографская № 2. Гарнитура латинская. Печать высокая. Объем 22 бум. л. Усл. печ. л. 44. Усл. ир.-отт. 44. Уч.-изд. л. 53,46. Изд. № 3/1833. Тираж 9500 экз. Зак. 335. Цена 3 руб.

Издательство «МИР» 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 199052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект 20.